Die quantitative Bestimmung des Fluors

in Böden und Gesteinen, in Pflanzenaschen, insbesondere auch bei Rauchschäden.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen staatswirtschaftlichen Fakultät
der K. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

W. Graf zu Leiningen Westerburg.

München 1904.

Die quantitative Bestimmung des Fluors

in Böden und Gesteinen, in Pflanzenaschen, insbesondere auch bei Rauchschäden.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen staatswirtschaftlichen Fakultät
der K. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

W. Graf zu Leiningen Westerburg.

München 1904.

Von der staatswirtschaftlichen Fakultät der Universität München
als Dissertation angenommen.

Referent: Professor **Dr. E. Ramann.**

Königl. Hofbuchdruckerei Ungeheuer & Ulmer, Ludwigsburg.

Veranlassung zu den Untersuchungen.

Bei der Untersuchung von Rauchschäden, welche in Industriebezirken des sächsischen Erzgebirges auftraten, kam man schließlich zu der Ansicht, daß die schweren Beschädigungen, welche sich in den dortigen Waldbeständen zeigten, nicht allein auf die Einwirkung der schwefligen Säure zurückzuführen seien, sondern daß fluorhaltige Kamingase eine Hauptursache der Verheerungen in den nahe an Fabriken gelegenen Wäldern seien.

Von einem direkten, exakten Nachweise des aus Rauchgasen aufgenommenen Fluors in beschädigten Blättern und Nadeln war anfangs nicht die Rede, da es an einer geeigneten Methode zur Bestimmung so geringer Mengen Fluors gebrach.

Nachdem ich keine der schon vorhandenen Fluorbestimmungsmethoden, die meist für Mineralanalysen ausgearbeitet waren, benützen konnte, sah ich mich gezwungen, eine neue Methode auszuarbeiten, wovon später die Rede sein soll.

Hier möchte ich einiges vorausschicken über das Vorkommen des Fluors in der Natur, soweit das in den Rahmen meiner Untersuchungen fällt.

Vorkommen von Fluor in der Natur.

Das Fluor findet sich in der Natur, insbesondere im Mineralreich, in weiter Verbreitung, wenn auch in geringen Mengen.

Das Vorkommen in Gesteinen verschiedener Art ist schon seit langer Zeit bekannt, aber der Gehalt an Fluor konnte erst verhältnismäßig spät durch die Analyse bestimmt werden.

Einige Arbeiten über das Vorkommen von Fluor in Mineralien seien hier erwähnt, da sie für meine Untersuchungen von Interesse sind.

Rose (Pogg. Ann. Jahrg. 1827, S. 185) findet in verschiedenen Apatiten Fluor.

Breithaupt (Pogg. Ann. Jahrg. 1827, S. 179) weist Fluor im Periklin, Orthoklas, Oligoklas ꝛc. nach.

Scheerer (Pogg. Ann. Jahrg. 1845, S. 286) stellt den Gehalt an Fluor in norwegischen Mineralien fest.

Wingard (Z. f. analyt. Ch., Band 24, S. 344) untersucht verschiedene Humite ꝛc. auf Fluor.

Bekannt als fluorhaltige Mineralien sind vor allem Flußspat, Kryolith, Apatit, ferner Silicate wie Topas und Turmalin.

Jannasch u. Calb (Ber. der D. ch. G., Jahrg. 1889, S. 219) finden in Turmalinen 0,28—1,15 % Fluor.

Wolff u. Palache (Z. f. Krystallog., Band 36, Heft 5) analysiert Apatit von Minot, hier finden sich zahlreiche Angaben über Fluorgehalt von Apatiten; dieser schwankt zwischen 1,54—4,02 %.

Häufig durchzieht Flußspat gangartig Gesteinsarten; ein derartiges Vorkommen in Porphyr konnte ich bei Bozen auf dem linken Eisackufer beobachten.

Wenn nun fluorhaltige Gesteine verwittern, so geht dabei Fluor in Lösung und kann dann auch in Wässern vorkommen.

Lepierre (C.-R., Band 128 b, S. 1289) findet in Mineralwässern pro Liter 22—25 mgr Alkalifluoride.

Nicklés (Z. f. prakt. Ch., Band 71, S. 319 und C.-R., Band 44, S. 783) findet gleichfalls Fluor in Mineralwässern.

Casares (Z. f. analyt. Ch., Band 34, S. 546) findet erhebliche Mengen Fluor in Mineralwässern.

Es kann das auch nicht befremden, denn man weiß, daß Fluoride z. B. Flußspat in Wasser löslich sind. Wasser von 15° löst nach Wilson (Z. f. prakt. Ch., Band 46, S. 114) $\frac{1}{26\,454}$ seines Gewichtes natürlichen Flußspates, heißes Wasser noch mehr.

Gelöste Fluoride können nun in Berührung mit Kalksalzen ꝛc. sekundäre Bildungen hervorrufen und sich in Böden ablagern. Aus diesen gelangen Fluoride durch die Wurzel aufgenommen in den Pflanzenorganismus.

Gegenstand der Untersuchung.

Die Aufgabe meiner Untersuchung besteht nun zunächst in der quantitativen Bestimmung des Fluors in Böden und Gesteinen und in Pflanzenaschen. Was die Pflanzen betrifft, soll hauptsächlich festgestellt werden, ob und in welchem Grade Fluoride aus dem Boden durch die Wurzel und anderseits aus der durch fluorhaltige Kamingase verunreinigten Luft, also bei Rauchbeschädigungen, aufgenommen werden.

Speziell hievon wird im 2. Teile meiner Untersuchungen die Rede sein; der 1. Teil meiner Untersuchungen betrifft die Methode der Fluorbestimmung selbst.

Vorerst möchte ich mich etwas über die bis jetzt angewandten Methoden verbreiten; da ich keine derselben anwenden konnte, mußte ich auf eigenem Wege mein Ziel zu erreichen suchen. Nach längeren Vorarbeiten und Versuchen arbeitete ich eine Methode aus, bei der der Gewichtverlust einer bestimmten Glassorte, hervorgerufen durch die aus der Analysensubstanz freigemachten Flußsäuredämpfe, den Gehalt an Fluor anzeigt; deshalb mögen hier zunächst die schon bestehenden Ätzmethoden einer Besprechung unterzogen sein.

Die erste diesbezügliche Methode arbeitete Kobell (J. f. prakt. Ch., Band 92, S. 385) aus. Er erhält bei einigen Mineralien übereinstimmende Resultate, hingegen bei Flußspat und Kryolith, wie er selbst angibt, zu niedrige Zahlen. Eine Abänderung der erwähnten Methode benützt Zalesky (Z. f. analyt. Ch., Band 5, S. 205). Auch er bekommt nach seinen Angaben zu niedere, nur annähernde Resultate, zudem beansprucht eine einzige Bestimmung 5 bis 7 Tage.

Nun möchte ich die Methoden von Prof. H. Wislicenus-Tharandt besprechen. Zur Zeit als die Ausarbeitung meiner Methode abgeschlossen war, lag nur ein Vortrag von Prof. Wislicenus vor, der in der Z. f. angew. Ch., Jahrg. 1901, Heft 28, abgedruckt ist; es finden sich hier die Abbildungen der zur Methode benützten Apparate, sowie eines Veraschungsdeckels; näheres über letzteren ist in der Z. f. analyt. Ch., Jahrg. 40, Heft 7, mitgeteilt.

Auf die einfachen Methoden der Anätzung von Glasplatten durch die aus dem im Platintiegel befindlichen, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossenen Analysenmaterial gebildeten Flußsäuredämpfe, wobei aus dem Gewichtsverlust der Glasplatte der Fluorgehalt berechnet wird, kann ich hier nur kurz eingehen. Quantitativ sind diese Verfahren wohl nicht zu nennen, es können aber Näherungswerte erreicht werden. Früher wurde dieses Verfahren vielfach nur zum qualitativen Nachweis des Fluors angewendet. Die ältere Literatur sei hier erwähnt:

Breithaupt, Pogg. Ann., Jahrg. 1827, S. 179;
Wilson, J. f. prakt. Ch., Band 57, S. 246;
Nicklès, J. f. prakt. Ch., Band 71, S. 383.

Neuerdings hat Ost (Ber. der D. Ch. G., Jahrg. 26, Heft 2) eine derartige Ätzmethode beschrieben und Analysen von gesunden und fluorbeschädigten Blättern ausgeführt; 1 mgr Fluor ruft eine Ätzabnahme von 0,8—0,9 mgr hervor; Ost benützt Glasplatten aus der Glashütte Grünenplan.

Das Verfahren von Wöhler (Pogg. Ann., Jahrg. 1839, S. 87), das hier auch genannt werden muß, konnte für meine Zwecke ebenfalls nicht in betracht kommen; somit sind sämtliche Ätzverfahren, soweit sie mir bekannt sind, besprochen.

Es erübrigt nun, auch die auf anderen Prinzipien aufgebauten Methoden kurz zu besprechen.

Nach langwierigen Versuchen erschien mir das Verfahren nach Fresenius für meine Untersuchungen ungeeignet; er erwähnt selbst, daß sich die Methode für geringe Mengen Fluor nicht eignet. Fluoride schwerer zersetzlicher Art werden bei 160° von Schwefelsäure überhaupt nicht zersetzt; Tone ꝛc. könnten deshalb und schon des bei der Reaktion im Kolben entstehenden Wassers wegen überhaupt nicht analysiert werden. Auch der unbedingt notwendige Ausschluß von Kohlensäure, organischen Substanzen, sowie jeder Spur Feuchtigkeit ließen mich von der Anwendung dieser Methode Abstand nehmen. Näheres hierüber findet sich in der Z. f. analyt. Ch., Jahrg. 5, S. 190 oder in Fresenius, Anl. zur quant. Anal., 6. Aufl., Band 1, S. 431.

Aus diesen Erwägungen konnte ich auch nicht die Verbesserung dieser Methode durch Dr. Daniel benützen (Z. f. anorg. Ch. 1904, S. 257), und ebenso wenig die Methode nach Carnot (C.R., Band 114, S. 750).

Hier sei der Vollständigkeit halber auch auf die Bestimmung des Fluors nach Deladrier (Chemisch Weekblad 1, 324—27) hingewiesen, eine Methode, über welche ich nach Abschluß meiner Arbeiten eine Notiz im Chem. Cent.-Blatt 1904, S. 1105 fand; es handelte sich um Fällung der Fluoride mittels Lithium- und Thoriumlösungen.

Bei der Besprechung der Methode von Jannasch und Röttgen (Z. f. anorg. Ch., Band 9, S. 267 oder Jannasch, Leitf. der Gew.-Anal., 1. Aufl., S. 293) muß ich vorausschicken, daß sich die Kosten für den zu dieser Methode benötigten Platinapparat wohl noch höher stellen als für meinen Apparat, von dem der Tiegel noch zu anderweitigen analytischen Zwecken verwendet werden kann, so daß die relativ hohen Kosten nicht ausschließlich für Fluorbestimmungen aufgewendet werden müssen. Da die endliche Bestimmung des Fluors gewichtsanalytisch als Calciumfluorid geschieht, stellen sich die gleichen Bedenken entgegen, wie sie bei den Fällungsmethoden besprochen werden sollen.

Die Titrationsmethode, welche für lösliche Fluoride ausgearbeitet ist, konnte gleichfalls nicht in Anwendung kommen. (Stolba, J. f. prakt. Ch., Band 89, S. 129 und Gujot, Z. f. analyt. Ch., Jahrg. 10, S. 126).

Es ist bei meinen Untersuchungen auch nicht möglich, das Fluor durch Fällung als $Ca\,Fl_2$ in direkt wägbare Form überzuführen. An und für sich hätten bei geringen Mengen Fluor durch die bei einer Fällung auftretenden relativ hohen Versuchsfehler nur sehr zweifelhafte Resultate erzielt werden können. Jannasch z. B. ist der Ansicht, daß, wenn man das $Ca\,Fl_2$ fällen und wägen will, man dies in Gemischen nicht wohl tun kann (Leitf. der Gew.-Analyse). Außerdem kann bei der Gegenwart von Phosphaten und Sulphaten, (solche sind bei Pflanzenaschen nicht zu vermeiden und können auch nicht entfernt werden, mag die Aufschlußschmelze vorgenommen werden,

auf welche Art auch immer), die Fällung des Fluors als reines $Ca\,Fl_2$ nicht vorgenommen werden.

Es kommen nur noch die gasvolumetrischen Methoden in betracht.

Öttel (Z. f. analyt. Ch., Jahrg. 25, S. 505) verlangt für seine Methode eine sehr umständliche und zeitraubende Vorbereitung des Materials und Apparates; auch bei seiner Methode sind organische Substanzen, Carbonate und Feuchtigkeit gänzlich auszuschließen und damit sind die Fehlerquellen keine geringeren als bei dem Verfahren von W. Hempel und Scheffler, (Z. f. anorg. Ch., Band 20, S. 1).

Somit erscheint keine der besprochenen Methoden für meine Untersuchungen brauchbar; ich möchte nun auf die von mir ausgearbeitete Methode eingehen und zunächst die Forderungen aufstellen, die bei meiner Arbeit geboten scheinen.

Fluor muß auch in kleinen Mengen quantitativ und sichtbar, damit Täuschung ausgeschlossen ist, nachweisbar sein, es muß aus jeder Verbindung, ob leicht oder schwer zersetzlich, ausgetrieben werden. Jeder Verlust ist sowohl bei der Vorbereitung als bei der Analyse selbst zu vermeiden. Zufällige oder unvermeidbare Gegenwart von Feuchtigkeit, organischen Substanzen, kohlensauren, salzsauren, phosphorsauren und schwefelsauren Salzen darf die Analyse nicht beeinträchtigen. Ich glaube behaupten zu dürfen, daß keine der besprochenen Methoden diese Bedingungen erfüllt; von meiner Art der Fluorbestimmung jedoch glaube ich das sagen zu können.

Die folgenden Ausführungen zerfallen in 3 Hauptteile:

I. die Methode der Fluorbestimmung selbst,
II. die Vorbereitung des Materials zur Analyse,
III. die Anwendung der Methode auf praktische Fälle.

Beschreibung der Fluorbestimmungsmethode durch Ätzverlust.

Das Wesentliche in bezug auf diesen ersten Punkt wurde seinerzeit veröffentlicht in der Chemiker-Zeitung, Jahrg. 1902, Nr. 81.

Die genauere Beschreibung möge hier folgen. Die Methode gründet sich auf die bekannte Umsetzung:

$$Ca\,Fl_2 + H_2\,SO_4 = Ca\,SO_4 + 2\,H\,Fl;$$
$$4\,H\,Fl + Si\,O_2 = Si\,Fl_4 + 2\,H_2\,O. —$$

Um mit Anwendung dieser Reaktionen zum Ziele gelangen zu können, war es notwendig, einen Apparat zu konstruieren, der, soweit er mit Fluorwasserstoff in Berührung kommt, aus Platin hergestellt und nach meinen Angaben von der Firma Heräus-Hanau in bekannter Güte geliefert wurde. (Siehe Zeichnung I, II und VII!)

Der Hauptteil des Apparates, in dem die Zersetzung der Fluoride vor sich geht, ist ein Tiegel von $4^1/_2$ cm Höhe und ca. 60 ccm Inhalt. Auf den Tiegel

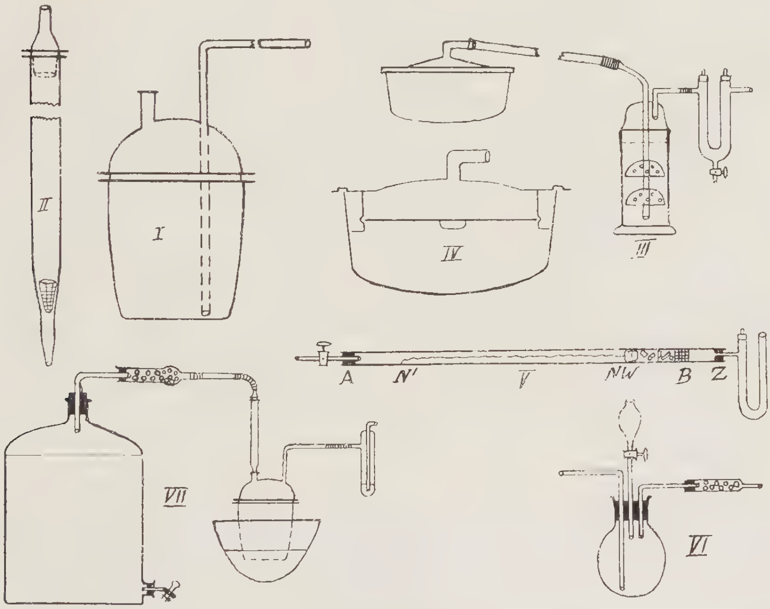
aufgesetzt ist eine flache Kuppel von 3 cm Höhe, deren unterer Teil in den oberen Teil des Tiegels genau eingeschliffen ist; die Schliffflächen haben eine Breite von je $^3/_4$ cm. Kuppel und Tiegel sind oberhalb der Berührungsstellen mit ringscheibenförmigen Verstärkungen versehen, welche die Teile versteifen und ihnen so die nötige Festigkeit zum Zusammensetzen und Auseinandernehmen verleihen. Durch die Decke der Kuppel mündet fest eingelötet [1]) ein rechtwinklig gebogenes Platinrohr (Knierohr) von etwa 2 mm lichter Weite ein, das fast ganz bis auf den Boden des Tiegels reicht, wenn die Kuppel in den Tiegel eingesetzt ist. Außerdem ist in die Kuppel ein Tubus von $1\,^1/_2$ cm Länge eingelötet, in welchen ein Röhrchen von 15 cm Länge und 7 mm lichter Weite, nach unten zu konisch verlaufend, eingesetzt werden kann; dasselbe ist im folgenden stets „Ätzröhrchen" genannt. Es ist dazu bestimmt, Perlen aus Borosilicatglas [2]) aufzunehmen; die Perlen haben einen ungefähren Durchmesser von 2 mm; ich stelle dieselben selbst her durch Ausziehen einer Borosilicatglasstange von 1 mm Dicke im Gebläse; mittels einer Pinzette werden nach Erweichen der Stange einzelne Teilchen von je 2 mm Länge abgerissen und an den Enden rundgeschmolzen, was nach einiger Übung rasch zu bewerkstelligen ist. Die Perlen werden im Ätzröhrchen durch einen im konischen Teile desselben befindlichen Pfropfen aus engmaschigem Platinnetze festgehalten; in den unteren Teil des Ätzröhrchens, unmittelbar über dem Platinnetzpfropfen kommen etwas größere Perlen als weiter nach oben zu. Das Ätzröhrchen ist oben durch eine eingeschliffene abnehmbare Kappe verschließbar; diese mündet in ein Rohr von 3 mm lichter Weite und 1 cm Länge aus; die Kappe hat den Zweck, während der Analyse den Anschluß an einen Aspirator zu vermitteln, und zwar durch einen dicken schwarzen Gummischlauch über ein Trockenrohr hin, welches gefüllt mit gewöhnlichen Glasperlen ist; dieselben sind mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und haben den Zweck, das Diffundieren von Wasserdämpfen aus dem Aspirator nach dem Ätzröhrchen zu verhindern. Die Einmündung des Trockenrohres in den Aspirator erfolgt durch ein weites gläsernes Knierohr, welches ungefähr

---

[1]) Die Lötungen an dem Apparate sind sämtliche mit Gold hergestellt.

[2]) Das Borosilicatglas wurde zu Fluorbestimmungen mittels Ätzmethode zuerst von H. Wislicenus benützt; es wird weder durch Schwefelsäure noch durch Ätzalkalien nennenswert angegriffen; durch weitgehendste Versuche überzeugte ich mich von der Brauchbarkeit dieser Glassorte; nach vollständig durchgeführten blinden Analysen hatte das Röhrchen niemals mehr als 0,0005 g abgenommen, meist war das Gewicht konstant geblieben. Auch öfteres Durchspülen mit Kalilauge beeinflußt die Perlen so wenig, daß meist Gewichtskonstanz beobachtet wurde; dies gilt auch für schon öfters zur Analyse benützte, also schon stärker angegriffene Perlen. Die Glassorte wird von der Firma Schott u. Gen., Jena, stets in prozentisch vollständig gleicher Zusammensetzung hergestellt, so daß verschiedene Portionen dieses Fabrikates in ihrem Gehalte keine Änderung aufweisen; damit üben gleiche Mengen Fluor stets den gleichen Ätzverlust aus, auch wenn die Perlen Stäben entstammen, die zu verschiedenen Zeiten geliefert wurden.

6 cm weit in den Aspirator hineinragt und in dem oberen Tubus desselben durch einen durchbohrten Gummistopfen festgehalten wird. Zwischen dem Gummirohr an der Platinkappe und dem Trockenrohr ist noch ein ungefähr 8 cm langes Glasröhrchen eingeschaltet, das, gegen die Kappe hin konisch ausgezogen, das Abnehmen des Gummischlauches, der an der Platinkappe sitzt, erleichtert. In diesem Glasröhrchen lagern sich häufig Schwefelsäure- und Wasserdämpfe ab; letztere zersetzen etwas Silicium- und Borfluorid, welches vom Ätzröhrchen her (entstanden durch die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf das Borosilicatglas) gegen den Aspirator hinzieht; es ist dies aber in keiner Weise ein Schaden für den Gang der Analyse.



Nahe am Boden des mit Wasser gefüllten Aspirators ist ein zweiter Tubus eingeschmolzen; in demselben steckt, mittels eines durchbohrten Gummistopfens festgehalten, ein Glasröhrchen mit darüber gestülptem Gummischlauch. Mit Hilfe einer Klemmschraube regelt man hier das Abtropfen des Wassers aus dem Aspirator, welcher ungefähr 5 ½ Liter faßt. Durch das Abtropfen des Wassers zieht während der Analyse durch den Apparat ein langsamer Luftstrom; es ist ein mäßiges Tempo im Luftdurchsaugen einzuhalten; ich lasse 3 Tropfen in je 2 Sekunden abfließen. Das Eintreten der Luft durch den Tiegel kann (um Undichten ꝛc. beobachten zu können) durch eine dem Platinknierohr vorgeschaltete kleine Waschflasche, gefüllt mit Schwefelsäure

beobachtet werden. In dieser Waschflasche wird auch gleichzeitig die eintretende Luft genügend getrocknet.

Will man eine Analyse beginnen, so bringt man die fluorhaltige Analysensubstanz, die kieselsäurefrei sein muß (über die Abscheidung der Kieselsäure siehe später), in den Platintiegel, setzt die Kuppel auf, steckt in den Tubus derselben das vorher gewogene Ätzröhrchen (dasselbe wird stets ohne die Kappe gewogen und wiegt gefüllt mit Glasperlen ca. 17 g), schließt an den Aspirator an und setzt diesen in Tätigkeit; mit Hilfe des langsam saugenden Luftstromes saugt man nun, je nachdem das Analysenmaterial mehr oder weniger zu seiner Zersetzung erfordert,[1]) aus einem kleinen Meßzylinder besonders gereinigte Schwefelsäure[2]) durch das Knierohr in den Tiegel; man schaltet jetzt nach äußerlicher Reinigung des Knierohres von anhaftender Schwefelsäure das Waschfläschchen vor; es zersetzen sich in dem Tiegel die Fluoride und es wird Fluorwasserstoff frei; dieses wirkt auf die Glasperlen im Ätzröhrchen ein und bildet Silicium- und Borfluorid; diese Gase werden durch den Luftstrom gegen den Aspirator hingeführt; da die Zersetzung der meisten Fluoride in der Kälte nicht vollständig ist, muß der Tiegel erwärmt werden. Es geschieht dies durch ein Bad aus hochschmelzendem Paraffin, eingefüllt in eine Nickelschale; durch ein Dreieck aus Eisendraht wird der Tiegel darin festgehalten; er taucht ungefähr 3 cm tief ins Bad ein; während der Dauer der Analyse wird das Bad auf 190—200° gehalten, was durch einen nahe am Tiegel in das geschmolzene Paraffin eintauchenden Thermometer kontrolliert wird; höher als 200° soll die Temperatur nicht steigen.

Der Tiegel mit Knierohr und Ätzröhrchen muß durch nicht zu kurze Gummischläuche in das ganze System eingeschaltet sein, damit ein leichtes

---

[1]) Reine Fluoride in kleinen Mengen, z. B. 0,2 g Flußspat brauchen ca. 5 ccm, Fällungen, welche gleichzeitig viel Gips enthalten, mehr Schwefelsäure; in solchen Fällen verwendete ich bis zu 15 ccm. Im allgemeinen wende man möglichst wenig Schwefelsäure an, da dies die Dauer der Analyse verkürzt; je weniger Schwefelsäure vorhanden ist, um so schneller und leichter wird dieselbe durch den in der Hitze durchgesogenen Luftstrom von der Fluorwasserstoffsäure befreit.

[2]) Zur Reinigung der Schwefelsäure verwende ich als Ausgangsmaterial käufliche, konzentrierte Schwefelsäure; dieselbe muß frei von Fluorverbindungen sein. Eine tubulierte Jenaer Retorte von ungefähr 1 Liter Inhalt füllt man zur Hälfte mit dieser Schwefelsäure an; mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens führt man ein Thermometer sowie ein bis nahe auf den Boden der Retorte reichendes Glasrohr ein, um einen sorgfältig getrockneten Luftstrom durch die Schwefelsäure saugen zu können. Der Hals der Retorte mündet in eine mit Eis gekühlte Vorlage, nach dieser folgt ein längeres Rohr mit Bimsstein und eine Waschflasche mit Schwefelsäure. Dieses System ist an eine kräftig wirkende Saugpumpe mit Sicherheit gegen Zurücksteigen von Wasser angeschlossen. Man erwärmt die Retorte 3—4 Stunden lang auf einem Sandbade auf 190—200° und saugt fortwährend einen raschen Luftstrom durch die Retorte; man läßt im Luftstrome auch erkalten. Die Schwefelsäure, welche in der Retorte geblieben ist, wird in gutschließende Stöpselflaschen abgefüllt und zu den Analysen verwendet.

Umschütteln des Apparates nach Herausnahme aus dem Dreieck ermöglicht wird. Nach meinen Erfahrungen beschleunigt das den Gang der Analyse sehr; bei schwer zersetzlichen Fluoriden, die oft leicht Krusten bilden, bei Pulvern, die schwer von Schwefelsäure benetzt werden, endlich bei größeren Mengen von Analysenmaterial (Beimengung von Gips ꝛc.) ist dieses Umschütteln unbedingt notwendig. Das Ende der Analyse ist eingetreten, wenn an der Einmündungsstelle des Glasknierohrs in den Aspirator kein saurer Geruch mehr auftritt; die Riechprobe ist die genaueste und zuverlässigste. An der Einmündungsstelle setzen sich kleine Kristallwarzen von Silicium- und Borfluorhydrin (Dammer, Hdb. d. anorg. Ch. oder Schiff, Lieb. Ann. Suppl. 4, 1865, S. 27) ab, welche durch Zersetzung des Silicium- und Borfluorides in der feuchten Luft des Aspirators gebildet werden. Sie sind (was durch Herausnehmen des Gummipfropfens aus dem Halse des Aspirators nach Ausschalten des Apparates beliebig oft geschehen kann) von Zeit zu Zeit mit einem Stückchen Filtrierpapier immer wieder von der Einmündungsstelle zu entfernen, bis keine neuen Kristalle mehr auftreten; erst von diesem Zeitpunkte ab prüfe man durch die Riechprobe. Ist der saure Geruch vollständig verschwunden, so ist die Analyse zu Ende; man löscht dann die Flamme unter der Nickelschale aus und läßt den Apparat erkalten, während der Aspirator weitersaugt. Man hat nun noch eine Probe, ob nicht etwa unzersetzte Fluoride im Tiegel zurückgeblieben sind: Nach Öffnen des Tiegels durch Abnahme der Kuppel legt man auf den Platintiegel eine Glasplatte [1]) und erhitzt, bis sich unter der Glasplatte im Innern des Tiegels Schwefelsäuredämpfe gebildet haben und an der unteren Seite der Platte reichlich Tropfen von Schwefelsäure andestilliert sind. Nun läßt man erkalten, einige Zeit noch ruhig stehen und reinigt mit Wasser und Alkohol die Glasplatte. Wenn nun kein Hauch von Anätzung wahrgenommen werden kann, waren die Fluoride während der Analyse quantitativ entfernt worden.

Öffnet man nach Beendigung der Analyse den Tiegel, um die eben erwähnte Probe anstellen zu können, so findet man, daß kleinere Mengen von Flußspat, Apatit ꝛc. in der konzentrierten Schwefelsäure gänzlich aufgelöst sind; waren größere Mengen davon vorhanden, so findet man saure Salze der Schwefelsäure in schönen, durchsichtigen Nadeln auskristallisiert. Bei keinem meiner zahlreichen Versuche fand ich bei obiger Probe unzersetztes Material im Tiegel vor.

Was Beimengungen von Carbonaten in dem zu analysierenden Material betrifft, möchte ich hier bemerken, daß diese an und für sich gänzlich belanglos sind; größere Mengen von Carbonaten könnten allerdings durch eine zu stürmische Entwicklung von Kohlensäure beim Einsaugen der Schwefelsäure in den Tiegel den Gang der Analyse beeinträchtigen; schwefelsaure und

---

[1]) Ich benütze zu dieser Probe die gleichen Glasplatten, die, wie schon erwähnt, Ost gebraucht.

phosphorsaure Salze, kleinere Mengen von Chloriden, außerdem Feuchtigkeit bringen keinen Schaden für die Analyse.

Hier ist noch zu bemerken, daß sich die Dauer der Analyse nach dem Gehalt der angewandten Substanz an Fluor richtet; ist viel Fluor vorhanden, so dauert die Analyse dementsprechend länger, da die Schwefelsäure hartnäckig Fluorwasserstoff zurückhält und erst ganz allmählich von dem durchgesaugten Luftstrom hievon befreit wird.[1]) Länger als 24 Stunden wird eine Analyse nur ausnahmsweise dauern.

Es ist nunmehr auf die Behandlung des Ätzröhrchens nach Beendigung der Analyse einzugehen. Man nimmt dasselbe aus dem Tubus und setzt es mit Hilfe eines durchbohrten Gummipfropfens in eine Saugflasche: nun schaltet man eine Saugpumpe ein und spült mittels eines in einer Stativklemme festgehaltenen Trichters mit dünn ausgezogenem Rohre 200 ccm zum Sieden erhitzter 25prozentiger Kalilauge durch das Ätzröhrchen, von dem die Kappe abgenommen wurde; hierauf wäscht man mit viel Wasser, etwas Alkohol und Äther nach; endlich reinigt man das Ätzröhrchen äußerlich mit Rehleder, legt es in einen Trockenkasten und erhitzt $1^{1}/_{2}$ Stunden auf 150°, läßt im Exsiccator erkalten und wägt; aus der Differenz findet man den Fluorgehalt. 1 g Gewichtsverlust entspricht 1,3132 g Fluor: diese Verhältniszahl wurde empirisch festgestellt, wovon im folgenden noch die Rede sein wird. Das Ätzröhrchen kann ohne neugefüllt zu werden, zu mehreren Analysen benützt werden.[2]) Es ist auch nötig, ein Kennzeichen anzugeben, an dem man nachweisen kann, daß der Luftstrom nicht etwa zu schnell gegangen ist und somit etwa Fluorwasserstoff das Ätzröhrchen verlassen hat, ohne quantitativ in Silicium- und Borfluorid umgewandelt worden zu sein: Wenn die obersten Glasperlen im Ätzröhrchen klar und glänzend geblieben sind, was nach der Zurückwägung konstatiert werden kann, so ist man sicher, daß kein Fluorwasserstoff unverbraucht durch das Röhrchen hindurchgegangen ist: nur wenn der Luftstrom den Apparat zu schnell passiert hat, sind auch die obersten Glasperlen matt geätzt, was bei richtigem Gange der Analyse nur bei etwa einem Drittel der Perlen, den zu unterst im Röhrchen liegenden, der Fall ist. Man müßte natürlich in einem solchen Falle eine neue Analyse beginnen.

---

[1] Hiebei kommt die Anwendung eines Thermoregulators, der auf 190° eingestellt ist, sehr zu statten, da man dann die Analyse auch unbeaufsichtigt weitergehen lassen kann. Bei der Anwendung von schwerschmelzbarem Paraffin hat man eine Entzündung des Bades nicht zu befürchten; der Aspirator muß für solche Fälle genügend groß gewählt werden; selbst wenn einmal eine Unterbrechung des Luftdurchsaugens eintreten sollte, wird die Analyse hiedurch nicht beeinträchtigt.

[2]) Das Durchwaschen der Glasperlen mit Kalilauge bietet, wie schon erwähnt, keine Fehlerquelle; ich habe mich überzeugt, daß alle Zersetzungsprodukte des Glases, die sich unter der Einwirkung von Fluorwasserstoff gebildet haben, selbständig fortgeführt werden. Ein Durchwaschen mit Wasser allein würde jedoch hiezu nicht genügen.

Die Analyse kann jederzeit und beliebig oft unterbrochen werden; soll dies geschehen, so löscht man die Flamme unter dem Paraffinbad aus, läßt jedoch den Aspirator weitersaugen, damit sich nicht im Innern des Platinknierohrs Kristalle ausscheiden und dasselbe verstopfen; sollte dies aber wirklich einmal geschehen, so müßte man von oben her einen geeigneten Platindraht in das Knierohr einführen und so das Hindernis beseitigen; ein minimaler Substanzverlust wäre dabei allerdings nicht zu vermeiden.

Was die anzuwendende Menge Analysenmaterials betrifft, tut man am besten, soviel davon zu nehmen, daß man nicht mehr als 0,1 g Fluor zu erwarten hat; im übrigen erscheint es vorteilhaft, wenn es auf Genauigkeit ankommt, nicht weniger Substanz zu verwenden, als man benötigt, um einen Ätzverlust von 0,0030 g zu erhalten; diese geringe Menge, aber auch noch 0,0010 g Gewichtsverlust durch Anätzung, erzeugt an der Einmündungsstelle des Glasknierohrs in den Aspirator eine relativ erhebliche Abscheidung von zersetzten Fluoriden in der Form kleinster Kristallwärzchen und wird so auch dem Auge wahrnehmbar, auch wenn es sich um ganz geringen Fluorgehalt handelt. Jedenfalls aber ist es gut, wenn man Substanzen mit voraussichtlich sehr geringem Fluorgehalt analysiert, so viel davon zu nehmen, daß die Resultate sich über den zulässigen Versuchsfehlern halten, wie dies ja bei quantitativen Analysen jeder Art Regel ist.

Hier sei noch bemerkt, daß Abweichungen von den Ausmaßen des Apparates im allgemeinen, insbesondere wenn ein größerer Tiegel benötigt würde (für Tonanalysen 2c. wäre das vorteilhaft), kaum eine Änderung in den Resultaten herbeiführen dürften; die Form des Ätzröhrchens in seinem unteren Teile aber wäre jedenfalls beizubehalten. Sollte der Tiegel größer gewählt werden, so nehme man ihn lieber etwas breiter anstatt höher, damit die durchgesaugte Luft keine allzu hohe Schicht von Schwefelsäure überwinden muß und nicht stoßweis eintritt.

Das durch die Behandlung mit Schwefelsäure zersetzte Analysenmaterial, welches im Tiegel zurückgeblieben ist, kann noch weiter zur Analyse der darin enthaltenen Basen verwendet werden; man braucht zu diesem Zweck nur die überschüssige Schwefelsäure abzurauchen.

Kalkbestimmung im Flußspat:

I.	Angewendet Flußspat	0,2217 g;
	gewogen Ca O	0,1587 g;
	gefunden Ca	51,13 Proz.;
	die Theorie verlangt	51,28 Proz.;
II.	angewendet Flußspat	0,0906 g;
	gewogen Ca O	0,0652 g;
	gefunden Ca	51,43 Proz.;
	die Theorie verlangt	51,28 Proz..

Die Fällung des Kalkes geschah nach dem Neutralisieren mit Ammoniak durch Ammoniumoxalat.

Ich habe nun die Art und Weise zu schildern, wie die schon erwähnte Gleichung: „1 g Gewichtsverlust durch Ätzung = 1,3132 g Fluor" unter Anwendung des geschilderten Apparates und Verfahrens gefunden wurde.

Zur Ermittelung dieser grundlegenden Frage benützte ich ganz reinen, wasserhellen Flußspat aus der Schweiz; die optische Untersuchung, welche ich der Güte des Herrn Prof. Weinschenk verdanke, erwies die vollständige Reinheit von Beimengungen irgend welcher Art, die Analyse erbrachte den gleichen Beweis (Kalkbestimmung) und somit war das Stück für meine Zwecke geeignet.

Die folgenden Versuche, bei denen feinstgepulverter Flußspat angewendet wurde, zeigten, daß die Anätzung proportional der angewendeten Menge Flußspat ist, gleichviel ob größere oder kleinere Mengen davon angewendet wurden; da es sich bei meinen späteren Untersuchungen stets um kleine und kleinste Mengen Fluor handelt, waren die Mengen Flußspat für diese Vorermittelungen verhältnismäßig nieder zu nehmen; indes fand auch bei so kleinen Mengen, wie 0,0125 g Flußspat eine Abweichung von der Proportion nicht statt.[1])

Zur Ermittlung der Verhältniszahl: 1,3132 wurden folgende Versuche angestellt:

Angewendet Flußspat:	Gewogener Ätzverlust:
0,2117 g	0,0824 g
0,1591 g	0,0591 g
0,0689 g	0,0251 g
0,0308 g	0,0115 g
0,0125 g	0,0048 g

Hieraus ergibt sich:

Die Summe der angewendeten Mengen Flußspat
0,4930 g hat verursacht einen Ätzverlust von
0,1829 g; hieraus folgt die Proportion
0,4930 : 0,1829 = X : 1;
X = 2,695462; somit ist 1 g Ätzverlust gleichzusetzen 2,695462 g Flußspat; Flußspat enthält 48,72 % Fl; 2,695462 g Flußspat enthalten dann 1,31229 g Fl; 2,695462 g Flußspat entsprachen aber 1 g Ätzverlust und damit ist 1 g Ätzverlust = 1,313229 g Fl, (oder abgekürzt 1,3132 g Fl).

---

[1]) Es ist nicht angängig, den Gehalt der Glassorte an Kieselsäure und Bor zu ermitteln und etwa den Fluorgehalt der Substanz nach Maßgabe der Prozente SiO_2 und B_2O_3, wie sie im Gewichtsverluste der Glasperlen enthalten wären, zu berechnen, da die entwickelte Fluorwasserstoffsäure natürlich auch die alkalischen Bestandteile des Glases angreift und die so gebildeten nichtflüchtigen Alkalifluoride beim Reinigen der Glasperlen mit Kalilauge fortgeführt werden; man würde so stets zu geringe Resultate erhalten.

Es ist nunmehr notwendig zu sehen, wie sich der tatsächliche (theoretische) Fluorgehalt verhält zu dem Fluorgehalt, welcher mit der ermittelten Zahl 1,3132 aus dem Ätzverluste berechnet werden kann.

Hiebei ergaben sich folgende Zahlen:

Angewendete Menge Flußspat:	Erzielter Ätzverlust:	Mit Anwendung der Zahl 1, 3132 berechneter Fluorgehalt:	Gehalt an Fluor: (Theorie)	Differenz:
0,2217	0,0824	0,1082	0,1080	0,0002
0,1591	0,0591	0,0776	0,0775	0,0001
0,0689	0,0251	0,0325	0,0336	0,0011
0,0308	0,0115	0,0151	0,0150	0,0001
0,0125	0,0048	0,0063	0,0060	0,0003
(Alles in g).			Mittlere Differenz	0,00036

Nach Betrachtung dieser Zahlen muß die Zahl 1,3132 als der wirklich bestehenden Proportion zwischen Fluorgehalt und Ätzverlust in Hinsicht auf die geringe mittlere Differenz von 0,00036 g als genügend genau erscheinen und es werden deshalb die Versuche in dieser Richtung abgeschlossen.

Hier möchte ich auch noch anfügen, daß ich versuchte, Jenaer Geräteglas bezüglich seiner Anwendbarkeit zur Ätzmethode zu prüfen; diese sonst sehr gute Glassorte eignet sich hiezu nicht, da sie bei der Behandlung mit Kalilauge nicht wieder ganz klar und rein wird; 0,0341 g Flußspat verursachten einen Ätzverlust von 0,0122 g.

Man wird mit Recht die Frage stellen, warum ich nicht statt einer bestimmten Glassorte, die zu diesen Versuchen geeignet erschien, reinen Quarz, der Formel $Si\,O_2$ entsprechend, angewendet habe; es hätte dies ermöglicht, direkt aus dem Verlust von $Si\,O_2$ auf den Gehalt an Fluor schließen zu können entsprechend der Formel $Si\,O_2 + 4\,H\,Fl = Si\,Fl_4 + 2\,H_2O$; darum möchte ich hier eine Reihe sehr zeitraubender Versuche erwähnen, welche indes zu keinem Resultate führten.

Ich benützte zu Beginn meiner Versuche Splitter reinsten, wasserklaren Bergkristalls von der Größe eines Hanfkorns; dieselben wurden stets nur oberflächlich und sehr schwer angegriffen, manche Splitter oft gar nicht; während der Analyse sprangen von denselben häufig kleine Teile ab, was ich auf Spannungen in den Kristallen zurückführe, die durch die Ätzung ausgelöst wurden. Das Auswaschen nach Beendigung der Analyse gelang nicht entsprechend, da sich sehr häufig kleine Hohlräume in den Quarzkörnern gebildet hatten, die durch kein Mittel von den darin festsitzenden Zersetzungsprodukten befreit werden konnten. Der Hauptnachteil war aber der Umstand, daß diese Quarzsplitter so schwer angegriffen wurden, daß auch bei einem äußerst langsamen Durchsaugen von Luft stets Fluorwasserstoff unverbraucht das Ätzröhrchen verließ und somit natürlich die Ätzung zu gering ausfiel, als daß sie der Formel entsprochen hätte; die Füllung der Ätzröhrchen war auch im

oberſten Teile noch matt geätzt und ſogar noch das Glasröhrchen, welches zwiſchen Platinkappe und Trockenrohr eingeſchaltet iſt, noch ſtark angeätzt. Hier folgen die Zahlen, welche bei dieſen Verſuchen ſich ergaben, dieſelben zeigen auffallenderweiſe eine gewiſſe Proportionalität.

Angewendet Flußſpat:	Erzielter Ätzverluſt:
I. 0,0490 g	0,0039 g
II. 0,0791 g	0,0230 g
III. 0,0760 g	0,0214 g
IV. 0,0890 g	0,0245 g
V. 0,0851 g	0,0245 g
VI. 0,1133 g	0,0363 g
VII. 0,1882 g	0,0503 g
VIII. 0,1954 g	0,0487 g.

Nachdem die erſten Verſuche zu geringe Anätzung ergeben hatten, wurden Veränderungen in den Verſuchsbedingungen geſchaffen, vor allem langſameres Luftdurchſaugen verſucht: allein die Ergebniſſe blieben die gleichen: ſo mußte ich endlich notgedrungen auf die Anwendung von Quarzſplittern[1] u. [2]) verzichten und begann die ſchon erwähnten Verſuche mit Boroſilicatglas.

Als die Firma Heräus-Hanau ſpäterhin (ich hatte damals meine Methode ſchon längſt ausgearbeitet) Gefäße aus reinem Quarzglas in den Handel brachte, glaubte ich auch damit Verſuche anſtellen zu müſſen.

Ich überzeugte mich zunächſt durch Vorverſuche von der Reinheit dieſes Glaſes, von dem ich ein genügendes Quantum in dankenswerter Bereitwilligkeit von der Firma Heräus zur Verfügung geſtellt bekam.

Abrauchen feinſt gepulverten Materials mit reinſtem Fluorammonium ergab das Fehlen irgendwelcher Beimengungen. Dieſes Quarzglas beſteht aus reiner Kieſelſäure; es iſt abſolut temperaturfeſt, ſplittert nicht während der Analyſe, wird von Flußſäure mindeſtens ebenſo leicht als Glas angegriffen[3]) und durch heiße Kalilauge wieder leicht und vollſtändig gereinigt. Damit ſchien dieſes Material an und für ſich für meine Zwecke geeignet.

Nachdem ich das Ätzröhrchen mit Quarzglasſplittern gefüllt hatte, begann ich neuerdings Analyſen, wobei ich wiederum reinen Flußſpat in Anwendung brachte.

---

[1]) Herr Prof. H. Wislicenus-Tharandt teilte mir mit, daß er ebenfalls bei Anwendung von Bergkriſtallſplittern zu einer Ätzmethode die Beobachtung gemacht habe, daß dieſes Mineral ſehr ſchwer angegriffen werde und infolge deſſen gleichfalls die Verſuche damit aufgegeben habe.

[2]) Schon Nicklès (1857, J. f. prakt. Ch., Bd. 71, S. 383) ſchlägt vor, ſtatt Glasplatten Täfelchen aus Bergkriſtall zu verwenden (J. f. prakt. Ch., Bd. 71, S. 319).

[3]) Während die durch Flußſäuredämpfe entſtandenen Ätzungen am Boroſilicatglas und am Quarzglaſe das Ausſehen haben (unter dem Mikroſkop betrachtet), als ſeien ſie durch Tröpfchen von Flußſäure entſtanden (ſie weiſen rundliche Form auf), entſprechen die Ätzfiguren auf den Bergkriſtallſplittern denen, wie ſie in der Natur auftreten. (Regelmäßige Formen).

Angewendet Flußspat:	Gewogen Ätzverlust:	Berechnet Ätzverlust:
I 0,0696 g	0,0230 g	0,0269 g
II 0,0989 „	0,0339 „	0,0383 „
III 0,0979 „	0,0332 „	0,0379 „
IV 0,1980 „	0,0682 „	0,0767 „

Man sieht also hieraus, daß die gefundenen Ätzverluste im Vergleiche zur Theorie stets zu gering ausfielen. Da bei dem Gange der Analysen niemals Unregelmäßigkeiten zu beobachten waren, so müssen die Fehler einer Ursache zuzuschieben sein, für die eine sichere Erklärung nicht beizubringen ist.[1])

Möglich ist es immerhin, daß eine Fluorverbindung entsteht, welche weniger SiO_2 verbraucht, als der Zersetzungsformel entspricht.

Wahrscheinlicher aber ist es, daß bei der Einwirkung von Flußsäuredämpfen auf das Quarzglas durch das hierbei entstehende Wasser sich etwas Siliciumfluorid zersetzt und auf den Quarzglasperlen etwas amorphe Kieselsäure abgeschieden wird; nachkommender Fluorwasserstoff ätzt nun diese abgeschiedene Kieselsäure neuerdings an und damit wird weniger Kieselsäure verbraucht, als der Formel entspricht. Auffallend ist nur, daß trotzdem keine konstanten Zahlen (was das Verhältnis des Ätzverlustes zur angewendeten Menge Fluor betrifft) erzielt wurden.

Nach diesen fehlgeschlagenen Versuchen mit Quarzglas mußte ich es notgedrungen, da die Zeit nicht gestattete, die fragliche Erscheinung weiter zu verfolgen, auf der Benützung des Borosilicatglases zu meinen Analysen beruhen lassen.

Anwendung der Methode.

Bestimmung des Fluorgehaltes einiger Mineralien.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu zeigen, wurde zunächst Flußspat analysiert und zwar der gleiche, welcher zu den Vorarbeiten benützt wurde.

Angewendet Flußspat . .	0,0906 g
Ätzverlust	0,0322 g
somit Fluorgehalt	0,04219 g
die Theorie verlangt . . .	0,04414 g
Differenz	0,00195 g zu wenig;

der Ätzverlust hätte unter Anwendung der Verhältniszahl 1,3132 sein müssen: 0,0337 g.

Weiter wurde der Gehalt an Fluor bestimmt im Kryolith; angewendet wurde nichtkristallisiertes Material von Grönland; dieser Kryolith entspricht nicht der Formel, sondern enthält etwas H_2O, außerdem noch etwas Ca und Mg.

[1]) Bei dem Versuche IV waren die Glasperlen vor dem Einsetzen des Ätzröhrchens in den Tubus (nach vorausgegangener Wägung) mit verdünnter Schwefelsäure betröpfelt worden, um zu sehen, ob sich vielleicht hierdurch eine Änderung im Ätzverlust ergebe, wie man sieht, ohne jeden Erfolg.

Angewendet Kryolith	. . .	0,2401 g
Ätzverlust	. . . .	0,0966 g
somit Fluorgehalt	. . . .	0,1269 g
die Theorie verlangt	. . .	0,1301 g (bei reinem
Kryolith), somit	. . . .	52,83 % gefunden statt 54,2 %.

Da also kein reines Material vorlag, wurde die Analyse wiederholt, um zu sehen, ob die Resultate unter einander übereinstimmen.

Angewendet Kryolith	. .	0,1537 g
Ätzverlust	. . . .	0,0616 g
somit Fluorgehalt	. . .	0,08089 g
die Theorie verlangt	. . .	0,08331 g (bei reinem
Kryolith), somit	. . . .	52,63 % gefunden statt 54,2 %.

Die Differenz der beiden Resultate unter einander beträgt also 0,2 %.

Durch die Güte des Herrn Prof. Wolff-Cambridge (Mass.) erhielt ich etwas von dem wohlkristallisierten, durchsichtig violett gefärbten Fluor-Apatit von Minot, Maine; näheres siehe Z. f. Krystallogr., Bd. 36, Heft 5. Auch hiervon wurden zwei Analysen gemacht.

I.	Angewendet Apatit	. . .	1,3373 g
	Ätzverlust	. . . .	0,0394 g
	somit Fluorgehalt	. . .	0,05174 g
	oder in Prozenten	. . .	3,87 %; die Formel
	$Ca_5Fl(PO_4)_3$ verlangt	. .	3,77 %;
II.	Angewendet Apatit	. . .	0,9666 g
	Ätzverlust	. . . .	0,0283 g
	somit Fluorgehalt	. . .	0,03716 g

oder in Prozenten 3,85 % statt 3,77 %; die Differenz der Resultate unter einander beträgt 0,02 %, die Differenz von dem theoretischen Fluorgehalt 0,1 resp. 0,08 %.

Damit wurden die Analysen von unmittelbar anzuwendendem Analysenmaterial abgeschlossen und es folgt nun die Beschreibung, wie kieselsäurehaltiges Material, das ja nicht direkt zur Analyse verwendet werden kann, vorzubereiten ist.

Vorbereitung von Pflanzenteilen zur Analyse.

Man läßt die zu untersuchenden Pflanzenteile, wie Laub, Nadeln ꝛc., unter Abschluß von Staub an der Luft liegen, bis sie Lufttrockenheit erreicht haben; hierauf werden sie fein zermahlen, damit Lösungen leicht und vollkommen eindringen können; man nimmt nun eine abgewogene Menge lufttrockenen Materials[1]), setzt 10 % des Gewichtes der Pflanzensubstanz reinen,

[1]) Der Wassergehalt wird in 5 g desselben Materials eigens bestimmt.

getrockneten Natriumkarbonates zu, feuchtet das Ganze in einer Platinschale mit Wasser gründlich durch und dampft unter häufigem Umrühren der Masse ein, bis sie einigermaßen trocken ist; man stellt dann die Schale mit dem eingedampften Material in den Trockenkasten und erwärmt hier längere Zeit auf 120° bis 150°, indem man mittels eines Spatels öfters umwendet, bis ein Grad der Trockenheit erreicht ist, daß die Masse gut abbrennen kann; jetzt nimmt man die Schale aus dem Trockenkasten, gießt etwas Spiritus darauf, zündet die Masse an und erwärmt von unten her unter Anwendung eines kleinen Bunsenbrenners, um ein allmähliches Abbrennen zu bewirken; wenn dies ohne Anwendung stärkerer Hitze (Rotglut darf eben ganz schwach sichtbar werden) nicht fortdauert, entfernt man den Brenner, läßt die Schale mit ihrem Inhalt abkühlen, durchfeuchtet mit wenig Wasser und setzt einige Tropfen reines Wasserstoffsuperoxyd[1]) (von Merck-Darmstadt) zu; man rührt hierauf die ganze Masse gründlich um und legt ein Uhrglas auf die Schale; hat bei dem nun folgenden Erwärmen auf dem Wasserbad die Sauerstoffentwicklung aufgehört, so nimmt man das Uhrglas weg und dampft zur Trocknis, worauf man die Schale wiederum im Trockenkasten auf 150° erwärmt; fast immer tritt hierbei unter Mitwirkung des Sauerstoffs eine Selbstentzündung ein; die Masse glüht, insbesondere bei geeignetem Auflockern mit einem Platinspatel, ab und gibt eine ziemlich weiße Asche; tritt das Abglimmen nicht von selbst ein, so wird dies durch Unterstellen einer ganz kleinen Bunsenflamme unter den Bodenrand der Schale unschwer erreicht; die Flamme wird dann sofort wieder entfernt.

Sollten größere Massen unveraschter Bestandteile übrig bleiben, so extrahiere man die ganze Asche mit nicht zu viel Wasser und spüle sie, ohne allzu stark auszuwaschen, auf ein gehärtetes Filter (Schleicher & Schüll Nr. 575). Das Filtrat bewahrt man auf, der Filterinhalt wird vom Filter in eine Platinschale gespült, etwas verdünntes Wasserstoffsuperoxyd zugegeben, zur Trockne gedampft und verascht wie schon angegeben.

Wollte man während der Veraschung stärker glühen, was indes keinen Zweck hat, so wäre es unerläßlich, die Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, die Prof. Wislicenus für solche Zwecke angibt, und den Veraschungsdeckel hierfür zu benützen. Näheres siehe Z. f. analyt. Ch., Jahrg. 40, Heft 7.

Hier sei ausdrücklich bemerkt, daß kleinere Kohlepartikelchen selbst in größerer Menge für die spätere Behandlung ohne Belang sind; sie werden bei der Aufschlußschmelze mit saurem Kaliumsulfat glatt zu Kohlensäure oxydiert, man braucht also nicht, wie es z. B. für die Methode von Fresenius oder Hempel notwendig ist, eine absolut kohlenfreie Asche.

Man zieht nunmehr die erhaltene Asche gründlich mit heißem Wasser

[1]) Auf die Verwendung von H_2O_2 zu Veraschungszwecken weist Prof. H. Wislicenus hin (Z. f. analyt. Ch., Jahrg. 40, Heft 7, S. 443). Es erleichtert die ganze Arbeit der Veraschung in hohem Maße.

aus und fügt das Filtrat zu dem vorher erhaltenen hinzu. Die vereinigten Filtrate werden in der Hitze (Wasserbad) neutralisiert, bis sie noch etwas alkalisch reagieren. Man nimmt dies auf folgende Weise vor: Zugabe von Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion, hierauf Zutröpfeln von Natriumkarbonatlösung, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch ist. Nunmehr gibt man zu der heißen Flüssigkeit fast siedende Chlorcalciumlösung; man vermeide jedoch sorgfältig einen Überschuß von Chlorcalciumlösung; auch führe man diese Fällung womöglich in einer Platinschale aus, da der ausgefällte kohlensaure Kalk aus Glasgefäßen sich nur schwer quantitativ entfernen läßt. Der erhaltene Niederschlag besteht aus kohlensaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk, außerdem eventuell aus Fluorcalcium; er wird auf ein gehärtetes Filter gebracht, ausgewaschen und aufbewahrt. Ein Entfernen der geringen Beimengung von kohlensaurem Kalk ist weder notwendig noch nützlich, da er bei der folgenden Aufschlußschmelze mit saurem Kaliumsulfat keinen Schaden bringt; die Kohlensäure wird dabei ganz allmählich ausgetrieben. Jedes Behandeln mit Essigsäure, das man anwenden müßte, um den kohlensauren Kalk zu entfernen, könnte, wenn es nicht sorgfältigst vorgenommen wird, eine Fehlerquelle werden; man vermeide also die Entfernung der Kohlensäure mit Essigsäure hier als unnötig lieber vollständig.

Der Niederschlag, welcher, wie oben angegeben, mit Chlorcalcium erhalten wurde, und die Asche wird von dem gehärteten Filter in eine Schale gespült, eingedampft, getrocknet und ist zum Austreiben des Fluors, welches damit aus dem ursprünglichen Material vollständig isoliert wird, fertig.

Was die Vorbereitung von Erden, Tonen ꝛc. betrifft, so wird davon später noch die Rede sein; hier möchte ich sofort eingehen auf das

Austreiben des Fluors aus dem vorbereiteten Pflanzenmaterial.

Ich konnte mich nicht entschließen, zum Austreiben des Fluors aus Pflanzenaschen die bisher wohl immer angewendete Schmelze mit Kalinatronkarbonat unter Zusatz von Kieselsäure zu gebrauchen; bei einer derartigen Aufschlußschmelze sind ohne Anwendung des Veraschungsdeckels von H. Wislicenus fast immer Verluste an Fluor zu befürchten, sowie einigermaßen starke Hitze angewendet wird; ich habe mich überzeugt, daß auch bei großem Überschuß von Kalinatronkarbonat, auch bei Zusatz von Calcium- und Baryumoxyd, Fluoride in größerer Menge verloren gehen; hierüber siehe auch Tamann, Z. f. analyt. Ch., Jahrg. 24, S. 343; ausdrücklich weist auch H. Wislicenus hierauf hin: Z. f. analyt. Ch., Jahrg. 40, Heft 7, S. 445. Jedenfalls dürfte die Hitze des Bunsenbrenners nicht überschritten werden, sollen nicht Fluoride entweichen.

Ich benütze zum Austreiben des Fluors aus den Pflanzenaschen, Erden, Tonen ꝛc. die Eigenschaft saurer schwefelsaurer Salze in der Rotglut sich unter Abgabe saurer Dämpfe zu zersetzen, wodurch Fluorverbindungen, auch

die schwerst zersetzbaren, zerlegt werden, eine schon seit langer Zeit bekannte Tatsache [1]). Auf diese Art wird selbst Topas vollständig zersetzt. Daß die Veraschung für diese Art von Aufschlußschmelze eine einfachere ist, habe ich schon erwähnt, ich habe aber auch noch den weiteren Vorteil, daß ich große Mengen (z. B. Tone bis 40 g) mit einer einzigen Schmelze aufschließen kann; mit Natronkalikarbonat aufgeschlossen würde das ungleich mehr Zeit und Mühe erfordern; endlich habe ich, wie aus dem folgenden ersichtlich sein wird, meist sofort einen Anhaltspunkt, ob Fluor vorhanden ist oder nicht.

Hat man es mit Pflanzenaschen zu tun, so setzt man zu dem vorbereiteten Material (Pflanzenasche und Fällung des Filtrates von der Asche mit Chlorcalcium) eine kleine Menge (3—5 g) feinst gepulverten Bergkristalls oder eines fluorfreien Silikates hinzu und sorgt so dafür, daß sich aus dem beim Schmelzen gebildeten Fluorwasserstoff Siliciumfluorid entwickeln kann; diese Mischung bringt man in eine geräumige Platinschale [2]) und vermischt darin mit einem geeigneten Spatel mit ungefähr dem zehnfachen Volumen sauren Kaliumsulfates [3]).

Die Mischung (Achatmörser) soll eine möglichst intensive sein; Schale mit Inhalt ist jetzt für die Aufschlußschmelze fertig.

Die Zeichnung III veranschaulicht den Apparat, wie ich ihn zum Austreiben des Fluors aus der Analysensubstanz benütze. Vom Ausmündungsrohre des Veraschungsdeckels nach H. Wislicenus führt eine Röhre aus Jenaer

[1]) Schon Rose Handbuch der analyt. Ch., 6. Aufl., Seite 686, hat das Verfahren, welches ich anwende, im Prinzip angedeutet; ich konnte jedoch keine Angaben finden, daß diese Art der Aufschlußschmelze angewendet worden wäre.

[2]) Die Platinschale, welche ich verwende, faßt ungefähr 250 ccm Wasser, ist 6 cm hoch und hat einen Durchmesser von 10 cm; in die Schale ist der Veraschungsdeckel nach H. Wislicenus eingepaßt; die Schale faßt 40 g Ton nebst der entsprechenden Menge sauren Kaliumsulfates; für Pflanzenaschen bis von 1 Kilo lufttrockenen Materials ist reichlich Platz.

[3]) Das saure Kaliumsulfat (siehe Dammer, Hdb. der anorg. Ch.) stelle ich stets selbst auf folgende Weise her: Eine größere Menge reinen Kaliumsulfates übergieße man in einer geräumigen Platinschale mit reiner konzentrierter Schwefelsäure und erhitze hierauf allmählich; man beobachtet zunächst ein lebhaftes Aufsieden, das eine zeitlang anhält; hat die Flüssigkeit aufgehört Blasen zu werfen, so erhitzt man stärker, bis Schwefelsäureanhydriddämpfe zu entweichen beginnen. Es ist das ein Zeichen, daß noch überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist und man gibt nun noch Kaliumsulfat hinzu, bis das Entweichen von Anhydrid ganz schwach wird; man erhitzt nun noch kurze Zeit etwas stärker und läßt dann erkalten; die Flüssigkeit in der Platinschale bildet nun einen sehr harten Kristallkuchen, der nach dem Erkalten fein gepulvert wird; das Pulver bewahrt man in einer gutschließenden Pulverflasche für den Gebrauch auf. Man hüte sich, den während des Pulverns entstehenden, für die Atmungsorgane schädlichen Staub einzuatmen. — Aus 175 g Kaliumsulfat und 60 ccm Schwefelsäure erhielt ich nach dem Abdampfen 270 g saures Kaliumsulfat. Das käufliche Kaliumsulfat, das wasserhaltig ist, eignet sich für obige Zwecke nicht.

Verbrennungsröhrenglas (Durchmesser ca. 8 mm) zu einer Waschflasche, die ähnlich konstruiert ist wie die von H. Wislicenus Z. f. analyt. Ch., Jahrg. 40, Heft 7, S. 446 beschriebene. Sie wird gefüllt mit Kalilauge (1 Teil KOH : 3 Teilen H_2O)[3]). In die Waschflasche eingesogene Gase werden darin aufs innigste mit der Kalilauge in Berührung gebracht und damit die Fluoride hier fest gehalten. Um durch den Luftstrom mitgerissene Flüssigkeitsteilchen und letzte Anteile von Fluoriden völlig zu absorbieren, folgen noch zwei U-Röhren, gefüllt mit Glasperlen, welche mit Kalilauge befeuchtet sind. An der Krümmung sind die U-Röhren mit Hähnen versehen, welche das Auswaschen nach beendigtem Übertreiben der Fluoride erleichtern. Die Kalilauge in der Waschflasche sowie in den U-Röhren ist mit Lackmustinktur blau gefärbt, um ein durch übergehende SO_2 und SO_3 Dämpfe verursachtes Sauerwerden der Flüssigkeit sofort bemerken zu können; in einem solchen Falle müßte, was ohne jeden Schaden geschehen kann, das Übertreiben unterbrochen und die Füllung erneuert werden.

Um die große Menge von SO_3, welche die Waschgefäße passiert, ohne absorbiert zu werden, unschädlich zu machen, folgt nach den U-Röhren eine Waschflasche mit Wasser gefüllt, eine weitere mit Ammoniak und endlich ein längeres, zylindrisches Gefäß, gefüllt mit wassergetränktem Bimsstein; das ganze System ist angeschlossen an eine gut regulierbare Saugpumpe, mittels welcher vom Veraschungsdeckel her ein lebhafter Luftstrom durch den ganzen Apparat gesaugt wird.

Ist der gesamte Apparat zusammengestellt, so wird die Schale allmählich angewärmt; diesbezüglich ist zu bemerken, daß anfänglich eine kleine Flamme hiezu benützt werden muß; das saure Kaliumsulfat zersetzt sich dann ganz allmählich, wobei die der Asche und Fällung beigemischten Carbonate etwas Bewegung in die Masse bringen, dadurch, daß sie Kohlensäure abgeben; findet das Anwärmen zu unvermittelt statt, so werden Teilchen aus der Masse gegen das Innere des Deckels geworfen, was indes bei vorsichtigem Arbeiten ganz leicht vermieden werden kann. Später erwärmt man mit einem großen Bunsenbrenner bis endlich keine größeren Mengen von Anhydridnebeln mehr übergehen; hierauf nimmt man die Flamme weg und läßt im Luftstrome erkalten; die Masse im Tiegel erstarrt unter Zusammenziehung und läßt sich meist ganz leicht herausnehmen. Man bringt sie in einen Achatmörser, pulvert sie vorsichtig, ohne etwas davon zu verlieren, mischt sie neuerdings mit saurem Kaliumsulfat, (diesmal aber nur mit ungefähr $^1/_4$ des Volumens der ganzen Masse) und wiederholt das Übertreiben in der Platinschale einmal; man ist dann sicher, daß alle Fluoride ausgetrieben sind, worüber ich genaue Proben angestellt habe.

Das Austreiben der Fluoride aus Erden, Tonen, Mineralien 2c. ge-

---

[3]) Man verwende hiezu nur reinstes Kaliumhydroxyd von Merck, Darmstadt, das frei von Tonerde ist.

schieht in analoger Weise. Bei dem meist sehr geringen Gehalt an Fluor wendet man zweckmäßig möglichst viel Analysenmaterial an, wenn es sich um Erde und Tone handelt; man benötigt mindestens das Doppelte vom Gewicht der Erden ꝛc. an saurem Kaliumsulfat, wenn die Platinschale nicht durch Anbacken der geschmolzenen Masse an den Boden Schaden leiden soll. Auch hier ist die Schmelze zweimal auszuführen.

Enthalten die Erden und Tone nicht viel humose Substanz, so kann man dieselben ohne weiteres verwenden; man hat sie dann nur im Trockenkasten ungefähr 3 Stunden auf 150° zu erhitzen; geringere Mengen humoser Substanzen werden ebenfalls wie Kohle durch das saure Kaliumsulfat glatt zu Kohlensäure oxydiert und schaden nicht im geringsten.

Bei größerem Gehalte an humoser Substanz sind Erden u. s. w. erst davon zu befreien. Es geschieht dies am besten in einer Röhre aus Jenaer schwerschmelzbarem Glase auf dem Verbrennungsofen unter Durchleiten von Luft und ziemlich starkem Erhitzen. Das Verbrennungsrohr (Abbildung V) wird zu diesem Zwecke in folgender Weise beschickt. Von dem weiteren Ende (A) dieser meist etwas konisch ausgezogenen Röhren schiebt man gegen das Ende Z hin einen Kupfernetzpropfen (wie bei Verbrennungen gebräuchlich) in das Rohr ein, der bei B festsitzt; hierauf füllt man eine ungefähr 5 cm lange Schicht von klaren, erbsengroßen Kalkspatstückchen ein und schiebt einen gutschließenden Wattepfropfen (W) nach; dieser hat den Zweck, bei dem nun folgenden Einfüllen staubförmigen Materials zu verhindern, daß dieses in die Kalkspatstückchen eindringe. Hat man hierauf mittels eines bei A eingesetzten, weithalsigen Trichters die von organischen Substanzen zu befreienden Objekte eingefüllt, so legt man die Röhre auf den Tisch und klopft einen Kanal, damit Luft über die Schichte von N—N¹ streichen kann. Der Abstand von A—N¹ soll so gewählt sein, daß N¹ noch stark erhitzt werden kann. Man setzt darauf bei A einen durchbohrten Stopfen mit Glashahnen ein und schließt an einen mit Luft gefüllten Gasometer an. In das Ende Z steckt man ebenfalls einen durchbohrten Stopfen; dieser trägt ein U-Rohr gefüllt mit wasserbefeuchteten Glasperlen; sie haben den Zweck, übelriechende, durch die Verbrennung organischer Substanzen entstehende Produkte einigermaßen zu absorbieren. Von A gegen Z hin ist die Röhre etwas geneigt, damit das reichlich sich bildende Wasser in die U-Röhre abfließen kann. Man beginnt nun den Verbrennungsofen anzuheizen, indem man zunächst nur unter W eine Flamme anzündet, worauf der Wattepfropfen rasch verkohlt; dann leitet man Luft vom Gasometer her und entzündet unter den Kalkspatstückchen eine ganz kleine Flamme; die Kalkspatschicht darf nur soweit erhitzt werden, daß sich hier keine teerartigen Produkte ansetzen.[1]) Endlich entzündet man auch die

[1]) Die Kalkspatstückchen haben die Bestimmung, allenfalls durch das Erhitzen ausgetriebene Fluoride zurückzuhalten. Nach Beendigung der Aktion müssen sie klar erscheinen. Es ist indessen kaum zu befürchten, daß durch das Erhitzen, wenn es nicht

Brenner unter dem Kupferpfropfen und unter der Schicht N —N[1]; zuerst schraubt man die Flammen nieder, man erhitzt erst ganz allmählich stärker und zwar so lange bis die anfängliche Dunkelfärbung verschwunden ist, läßt dann im Luftstrome erkalten, entleert das Rohr von der geglühten Masse und bewahrt diese in einem Exsiccator auf, bis man das Übertreiben der Fluoride beginnen will. —

Man hat bei der Anwendung der Schmelze mit saurem Kaliumsulfat ein Kennzeichen, ob in den Aschen oder Erden etc. Fluor vorhanden ist oder nicht, wenn es sich nicht um ganz kleine Mengen Fluor handelt. In der Röhre zwischen Veraschungsdeckel und Waschflasche wird durch in der Hitze zersetztes Siliciumfluorid gewöhnlich ein Beschlag von weißlicher Farbe hervorgerufen; mitunter kommt es auch vor, daß die Röhre angeätzt wird: durch beide Erscheinungen wird unmittelbar die Anwesenheit von Fluor in der aufgeschlossenen Substanz erwiesen.

Nach Beendigung des Übertreibens wird die Röhre gründlich abgespült, der weiße Beschlag mit Hilfe einer Gummifahne losgelöst und zu den Flüssigkeiten aus der Waschflasche und den U-Röhren gegeben. Zur weiteren Behandlung wird nur der Inhalt der Waschflasche und die Flüssigkeit aus den U-Röhren sowie die aus der Röhre zwischen Veraschungsdeckel und Waschflasche herausgespülten Produkte verwendet; in diesen Flüssigkeiten finden sich die Fluoride, außerdem noch überschüssige Kalilauge K_2CO_3, K_2SO_3, K_2SO_4, K_2SiFl_6 und Kieselsäurehydrat. Es handelt sich nun darum, die gesamte Kieselsäure abzuscheiden und sodann das Fluor für die Ätzmethode in $CaFl_2$ überzuführen.

Man gießt die Flüssigkeit, welche die Fluoride enthält, in eine geräumige Platinschale, legt ein durchbohrtes Uhrglas auf und gießt durch die Öffnung desselben etwas stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd; es folgt nun ein leichtes Aufbrausen und sehr bald sind die beim Übertreiben gebildeten Sulfite in Sulfate übergeführt. Durch diese Behandlung vermeidet man, das Freiwerden von SO_2, das bei der folgenden Zugabe von Salpetersäure stattfinden würde. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, welche noch überschüssige Kalilauge enthält, längere Zeit unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade, gibt dann einige Tropfen Lackmustinktur hinzu und beginnt mit Salpetersäure (1 Teil Säure auf 10 Teile Wasser) in der Wärme zu neutralisieren. Wenn die noch vorhandene überschüssige Kalilauge abgesättigt ist, findet Entwicklung von Kohlensäure (aus K_2CO_3) statt. Von jetzt ab muß sehr vorsichtig neutralisiert werden, da ein Überschuß von Salpetersäure Fluor frei machen könnte.

übermäßig stark geschieht, Fluoride aus den Erden etc. ausgetrieben werden. Gegen das Ende Z zu destilliert hie und da etwas weißlicher Beschlag an; dieser besteht aus Ammoniumsalzen, die sich bei der Verbrennung humoser Substanzen bilden, nicht aus Fluoriden!

Man neutralisiert nach meiner Erfahrung am besten folgendermaßen: Vor allem muß die zu neutralisierende Flüssigkeit während dieser Aktion sehr heiß (Dampfbad) sein; sowie der Umschlag der Lackmustinktur gegen rot hin erfolgt (weinrote Farbe ist das erste Anzeichen hievon), hört man mit der Zugabe von Salpetersäure (die man am besten aus einer Bürette zutropfen läßt) auf und erhitzt eine zeitlang weiter; während des ersten Stadiums des Neutralisierens erfolgt meist sehr bald wieder eine Rückkehr der blauen Farbe; bleibt diese aus, so gibt man einen Tropfen Sodalösung zu, eventuell mehr, bis sich wieder Blaufärbung einstellt. Man engt nun die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein und prüft nocheinmal, ob man nicht noch etwas Säure zugeben kann, ohne daß die Farbe in rot umschlägt. Man sei aber bis zum vollständigen Trockenwerden der entstehenden Krusten (welche durch fortgesetztes Eindampfen sich abscheiden) auf der Hut, da noch im letzten Moment ein Umschlag nach rot hin eintreten kann. Es ist diese Operation derjenige Teil der ganzen Analyse, welcher am meisten Aufmerksamkeit und Geschick erfordert. (Genaue Vorschriften hierüber siehe in Rose, Handbuch der analyt. Ch., Seite 675.)

Haben also die in der Schale bei allmählichem Eindampfen gebildeten Krusten bis zuletzt schwach alkalische Reaktion behalten, so zieht man dieselben mit Wasser aus, filtriert ab, setzt zum Filtrat eine Lösung von Zinkoxyd[1]) in Ammonkarbonat und dampft ein; hiedurch wird der letzte Rest der Kieselsäure ausgefällt. Zur Vorsicht wiederholt man diese Operation und damit ist die Flüssigkeit zur Fällung der Fluoride als Calciumfluorid fertig.

Die Fällung wird in der Hitze vorgenommen. Vorher gibt man so viel Sodalösung hinzu, daß nach der Ausfällung der Fluoride mittels Chlorcalciumlösung noch ein Überschuß von kohlensaurem Natron vorhanden ist.

Tut man dies nicht, so fallen allzu große Mengen von Calciumsulfat aus, die bei der endlichen Bestimmung des Fluors mittels der Ätzmethode durch ihr großes Volumen störend wirken.

Von der größten Bedeutung ist jedoch, daß bei Überschuß von Chlorcalcium die Fluoride niemals vollständig ausgefällt werden können.

Ich konnte, insbesondere bei Lösungen, welche größere Mengen von Fluoriden enthielten, z. B. bei Analysen von Mineralphosphaten, außerdem bei zahlreichen, zu diesem Zwecke angestellten Versuchen, beobachten, daß Fluoride in Lösung blieben, wenn die Ausfällung mit Chlorcalcium im Überflusse vorgenommen wurde; erst auf Zusatz von Sodalösung zum Filtrate, welches von der mit Chlorcalcium ausgeführten Fällung stammte, fiel der Rest der Fluoride aus. Auch Rose verlangt einen großen Überschuß von

[1]) Das Zinkoxyd muß chlorfrei sein, damit sich nicht Chlorammonium bilde und zu Umsetzungen mit Fluoriden und Verlust als Fluorammon Gelegenheit gegeben sei.

Sodalösung. Neuere Notizen über diese Erscheinung veröffentlichen im Chem. Centralblatt 1904, Band I, Seite 428 und 496 E. Paternò und E. Mazzucchelli: „Kolloidale Eigenschaften des Calciumfluorides."

Man erwärmt nach der Ausfällung unter häufigem Umrühren noch eine zeitlang fast bis zum Sieden, läßt erkalten und filtriert auf ein gehärtetes Filter. Man wäscht gut aus und spült den Niederschlag vom Filter herunter in eine Platinschale, dampft zur Trockne ein, glüht ganz schwach, um das Calciumfluorid nach der Behandlung mit Essigsäure besser filtrierbar zu machen[1]) und gibt hierauf tropfenweise verdünnte Essigsäure zu, um den kohlensauren Kalk zu lösen: man muß sich hüten allzuviel Essigsäure zuzugeben, da sonst bei dem folgenden Eindampfen Fluor verloren gehen könnte: nachdem man zur Trockne gedampft hat[2]), nimmt man mit heißem Wasser auf, filtriert ab und wäscht mit heißem Wasser gründlich, aber nicht unnötig lang nach. Der Rückstand auf dem gehärteten Filter wird nun mit möglichst wenig Wasser in den zum Fluorbestimmungsapparat gehörenden Tiegel gespült, eingedampft und im Trockenkasten ungefähr eine Stunde auf 150° erhitzt. Der Inhalt des Tiegels ist nun unmittelbar zur Analyse fertig.

Nach Aufsetzen der Kuppel ꝛc. auf den Tiegel verfährt man wie bei einer Analyse des Flußspates ꝛc. —

Obwohl meine Methode neben der quantitativen Bestimmung zugleich eine qualitative Probe enthält (Auftreten von Kiesel- und Borfluorhydrin an der Einmündungsstelle in den Aspirator), so möchte ich hier doch qualitative Proben auf Fluor angeben, welche es ersparen, den ganzen geregelten Gang der Analyse durchmachen zu müssen, wenn man auf Fluor prüfen will.

Qualitativer Nachweis des Fluors.

Um sehr geringe Mengen von Fluor qualitativ nachzuweisen (z. B. in Gesteinen, Rohphosphaten u. s. w.), bedient man sich der Methode von Prof. Dr. Weinschenk; näheres hierüber ist zu finden in seinem Buche: „Die gesteinsbildenden Mineralien", Seite 22. Der Nachweis wird durch die Bildung der charakteristischen Kieselfluornatriumkrystalle geführt. Dieser Nachweis kann bei Pflanzenaschen, Erden und Gesteinen, welche Kieselsäure enthalten, unmittelbar geführt werden: sollte die Kieselsäure fehlen, so müßte man solche zusetzen. Was den qualitativen Nachweis des Fluors betrifft, finden sich auch zuverlässige Vorschriften von Dr. K. Daniel in der Z. f. anorg. Chem., Band 38 (1904), Seite 299 und ff.

Einen Nachweis von Fluoriden kann man auch in folgender Weise anstellen:

Man treibe zunächst, wenn die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß

[1]) Über das Filtrieren von Fluorcalcium siehe Rose, Seite 566.

[2]) Das Eindampfen und Verjagen überschüssiger Essigsäure muß geschehen, da Calciumfluorid in Essigsäure etwas löslich ist.

Fluoride in schwer angreifbarer Form, z. B. Topas, vorliegen, aus den Erden ꝛc. mittels der Schmelze mit saurem Kaliumsulfat diese aus, leite Kohlensäure bis zur Sättigung in die alkalische Flüssigkeit aus der Waschflasche und den U-Röhren ein und dampfe zur Trockne ein; die Krusten (oder andere Substanzen, welche direkt auf Fluor geprüft werden können, wie z. B. Pflanzenaschen) bringe man nach Verreiben mit etwas feinem Quarz in einen möglichst kleinen Kolben (Abb. VI), welcher mit einem 3fach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung des Stopfens reicht ein Knierohr, mittels welchem man aus einem Gasometer getrocknete Luft in den Kolben einleiten kann, bis auf den Boden desselben. In der zweiten Bohrung sitzt ein Tropftrichter, gefüllt mit konzentrierter Schwefelsäure, aus der dritten Bohrung mündet ein kurzes Knierohr, das nicht weit in den oberen Teil des Kolbens hineinragt, in eine Röhre, gefüllt mit wasserbenetzten Glasperlen. Läßt man Schwefelsäure hinzutropfen, und, nachdem die Kohlensäureentwickelung nachgelassen hat, Luft nachströmen, so setzen sich, wenn Fluor vorhanden ist, sehr bald die Zersetzungsprodukte des Siliciumfluorides an den feuchten Glasperlen an; an dem weißlichen Beschlag von Siliciumfluorhydrin, sowie an dem Geruche desselben erkennt man die Anwesenheit von Fluor in der zu prüfenden Substanz. —

Die zu meiner Methode gehörigen Glasgegenstände lieferte die Firma Wagner & Munz, München.

Anwendung der Methode auf praktische Fälle.

Bevor ich auf die Analysen selbst eingehe, möchte ich noch kurz die Umstände, welche ich eingangs der Arbeit schon erwähnt habe, durch welche meine Untersuchungen veranlaßt wurden, näher beleuchten.

Die Schadensquellen für die Vegetation, soweit Fluor in Betracht kommt, sind chemische Betriebe; Glashütten und Emaillefabriken, welche Flußspat und Kryolith verarbeiten, Superphosphatfabriken, welche fluorhaltige Mineralphosphate verarbeiten[1 u. 3]; Ziegeleien, welche fluorhaltige Tone verwenden[2]); endlich könnten noch Hüttenwerke, welche Flußspat als Zuschlag benützen, in Betracht kommen. Indes ist bei den letzteren Betrieben genaueres über Rauchschäden, den fluorhaltige Kamingase verursacht hätten, nicht bekannt.

¹) Über derartige Beschädigungen, sowie über Rauchschadensfragen siehe u. a. auch „Die Beschädigungen der Vegetation durch Rauch", Dr. E. Haselhoff und Dr. G. Lindau. In diesem Buche befindet sich auch ein Literaturverzeichnis der wichtigsten einschlägigen Arbeiten.

²) Beschädigungen durch Ziegeleien wurden hauptsächlich auch im sächs. Erzgebirge beobachtet.

³) Rhode erwähnt, Z. f. Pflanzenkrankheiten Jahrg. 1895 Seite 135, Fluorbeschädigungen auf Roggenfeldern, Mayerhofer ebenda, Jahrg. 1893 Seite 50, Beschädigungen, welche 500–600 Meter weit in den Wald hinein reichen; in beiden Fällen waren die Schadensquellen Superphosphatfabriken.

Die Beschädigungen an den Blättern und Nadeln treten sehr intensiv auf, da die Fluoride gasförmiger Natur starke Pflanzengifte sind. Durch Niederschläge absorbiert, wirken sie ebenfalls sehr schädlich auf die Pflanzen ein. Die Beschädigungen sind den durch Salzsäure verursachten sehr ähnlich. Solche Beschädigungen wurden vielfach untersucht von Ramann, Tonindustriezeitung 1902, S. 1254, H. Wislicenus, ebenda S. 1255, Sorauer u. a. m[4]).

Die Hauptfragen über Beschädigungen durch Ziegeleien sind in einer Broschüre von Ramann, Wislicenus u. a. erörtert: „Sind Ringofengase den Pflanzen schädlich?" (Verlag der Tonindustriezeitung. Berlin NW 5.) Hier sei kurz das wichtigste daraus entnommen. Beim Brennen von Ziegeln aus fluorhaltigem Ton entweichen Fluoride durch die Kamine in die Luft; wenn die Abgase nicht durch Waschvorrichtungen davon befreit werden, können sie schädigend auf die Vegetation in der Nähe solcher Schadensquellen einwirken. Da es bei der Neuanlage von Ziegeleien infolgedessen wichtig ist, ob eine in Frage kommende Tonsorte Fluor enthält oder nicht, und dies auch bei der Untersuchung eingetretener Schäden von Belang ist, wurden Bestimmungen von Fluor in Tonen ausgeführt; diese beweisen die Möglichkeit eines Nachweises von Fluor auch in kleinen Mengen.

Superphosphatfabriken, welche Apatit und andere Mineralphosphate verarbeiten, müssen ebenfalls Reinigungsvorrichtungen für die Abgase haben.

Meine Untersuchungen erstrecken sich ferner auf Pflanzenaschen von gesunden und fluorbeschädigten Objekten.

Wenn es sich um Untersuchungen von Fluorbeschädigungen handelt, muß unter allen Umständen eine Untersuchung unbeschädigter Pflanzen, die auf gleichem Boden, möglichst unter den gleichen Verhältnissen, wie die beschädigten gewachsen sind, nebenher gehen. Auch die Untersuchung des Standortes auf natürliche Fluoride ist hiebei sehr wichtig; endlich ist es zweckmäßig, die Schwefel- und Chlorbestimmung in solchen Pflanzen auszuführen, um Vergleiche auch nach diesen Richtungen zu haben.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen möchte ich auf praktische Fälle übergehen.

Fluor im Boden.

Zunächst wurde analysiert ein Porphyrverwitterungsboden aus der Nähe von Bozen; ich bemerkte, daß das anstehende Gestein reichlich mit Flußspatgängen durchsetzt war; eine qualitative Probe ergab das Vorhandensein von Fluor in größeren Mengen auch in den Verwitterungsprodukten des Gesteins. Der Boden war durch einen Sturzbach angeschwemmt, trug eine normale Vegetation und war haupsächlich von Kiefern und Eichenstockausschlägen bestanden.

Untersucht wurde das Material, welches nach längerem Aufkochen des

[4]) Genaueres über diesen Gegenstand erwähnt H. Wislicenus, Zeitsch. f. angew. Chemie, 1901 Heft 28.

Bodens abgeschlämmt wurde; nach vorausgegangener Trocknung wurde das abgeschlämmte Produkt im Verbrennungsrohre von organischen Substanzen gereinigt (Apparat Zeichnung V).

Angewendet zur Aufschlußschmelze werden 25 g Material mit 50 g sauren Kaliumsulfates[1]). Die Analyse ergab einen Gehalt von 0,0273 g Fluor; auf Prozente berechnet entspricht dies 0,1092 Prozent Fluor.

Kiefernadeln und Eichenblätter aus diesem Bestande wurden auch untersucht; hierüber wird später die Rede sein.

Fluor im Ton.

Weiter wurde untersucht der Fluorgehalt in 2 Sorten Ton vom sächsischen Erzgebirge, wo starke Rauchschäden auftraten, hauptsächlich verursacht durch fluorhaltige Abgase aus den Kaminen von Ziegeleien.

Diese Tone zeigten reichlich Beimengung von Granulit, Quarz und Glimmer; die fluorhaltigen Bestandteile waren in feinster Staubform vorhanden, denn die gröberen Bestandteile von Haselnußgröße bis 0,25 mm herab zeigten keinen Fluorgehalt, wie mehrfache Untersuchungen ergaben.

Bekannt ist das Vorkommen fluorhaltiger Mineralien im sächsischen Erzgebirge. Herrn Prof. Ernst Kalkowsky, Dresden, verdanke ich die gütige Mitteilung, daß dort, wo diese Tonlager gelegen sind, Flußspat und Topas in Menge vorkommen; auch im Urgestein, aus dessen Verwitterung die Tone entstanden sind, seien fluorhaltige Mineralien in Menge vorhanden. Wenn auch diese selbst als fluorliefernd für die Tone weniger in Betracht kommen, so ist doch das Vorkommen dieser Minerale ein deutliches Anzeichen für das Vorhandensein größerer Mengen Fluor in den anstehenden Gesteinen. Man schreibt dem Fluor eine wichtige Rolle in der Gesteinsgenese, was die dortigen Erzgänge betrifft, zu, was allerdings große Mengen von Fluor voraussetzt; aber auch wenn man hiervon absieht, so ist das fluorhaltige Gestein (turmalinhaltiger Eibenstocker Granit), in dessen Nähe die Tonlager sich befinden, immerhin im stande, reichliche Mengen von Fluoriden abzugeben, die im Tone in verschiedener Form zur Ablagerung gelangen[2]).

Die untersuchten Tone sind keine Durchschnittsproben, sondern entstammen je einem ungebrannten Ziegel; mehr stand mir nicht zur Verfügung.

[1]) Bei sämtlichen Analysen (sowohl Pflanzenaschen als Erden) erfolgt das Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat zweimal, das zweitemal stets mit Zugabe einer kleinen Menge frischen Kaliumsulfates.

[2]) Was das Vorkommen von Fluoriden in Tonen betrifft, ist unser Fall nicht vereinzelt; auch anderweitig und zwar gar nicht selten, werden fluorhaltige Kaoline ꝛc. konstatiert; ich verweise hier auf Rösler: „Beiträge zur Kenntnis einiger Kaolinlagerstätten“, XV. Beilagebd. zum N. Jahrb. f. Mineralogie 1902; hier findet sich auch eine Beschreibung der Tonlager zwischen Aue und Schneeberg, von denen die untersuchten Tone stammen. Bezüglich des Vorkommens von Fluoriden verschiedener Art in Gesteinen findet man zahlreiche Aufschlüsse in Weinschenk: „Grundzüge der Gesteinskunde.“

Ton von Schneeberg.

Angewendet werden 40 g entwässerten und von humosen Substanzen befreiten Tones; es ergab sich ein Ätzverlust von 0,0198 g, somit ein Gehalt an Fluor von 0,0260 g; auf Prozente berechnet entspricht dies 0,065 Prozent Fluor.

Beim Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat hatte sich in der Röhre zwischen Veraschungsdeckel und Waschflasche ein starker Beschlag von Zersetzungsprodukten des Siliciumfluorides gezeigt: schon dadurch war die Anwesenheit von Fluoriden im Tone erwiesen.

Ton von Aue.

Angewendet wurden je 30 g entwässerten und von humosen Substanzen befreiten Tones. Der Fluorgehalt wurde dieses Mal in zwei Parallelanalysen bestimmt. Die erste Analyse ergab 0,0034 g Fluor, die zweite Analyse 0,0042 g; das entspricht 0,011 Prozent und 0,014 Prozent Fluor. Eine größere Genauigkeit ist bei geringem Gehalte wohl kaum zu erzielen, auch wohl kaum nötig; bei beiden Analysen wurde das Fluor deutlich sichtbar, zwar nicht beim Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat (dazu waren die Mengen zu gering), aber man konnte es bei der eigentlichen Analyse durch die gebildeten Zersetzungsprodukte wahrnehmen[2]).

Wer größere Platinschalen und dementsprechenden Veraschungsdeckel zur Verfügung hat, würde, wenn es auf große Genauigkeit ankommt, gut tun bei so geringen Mengen Fluor 80—100 g Ton anzuwenden.

Fluor in Ziegeln.

Im Zusammenhang mit der Frage, ob beim Brennen der Ziegel das Fluor aus denselben ausgetrieben wird, wurden auch gebrannte Ziegel untersucht: es wurden zur Schmelze je 30 g staubfein gepulverten Ziegelmehles ohne weitere Vorbereitung angewendet; weder in dem Ziegel von Aue noch in dem von Schneeberg konnte qualitativ und quantitativ Fluor nachgewiesen werden; es soll jedoch damit nicht gesagt sein, daß beim Brennen der Ziegel stets alles Fluor entweicht, zumal ich keine Durchschnittsprobe zur Verfügung hatte; immerhin ist es wahrscheinlich.

Kurz bemerken möchte ich hier noch, daß auch ein in seinem Fluorgehalt natürlich fortwährend wechselndes Abwasser aus einer Waschvorrichtung für die Abgase in einer Ziegelei untersucht wurde; dasselbe ergab in einem Liter 0,0389 g Fluor, wiederum ein Beweis, daß beim Brennen der Ziegel erhebliche Mengen von Fluoriden entweichen; es ist übrigens dieser Vorgang nicht verwunderlich; weiß man doch, daß Fluoride beim Glühen sich leicht zersetzen. Abgesehen von den Alkalifluoriden zeigen diese Erscheinung z. B. Flußspat

[2]) Die Verarbeitung dieser beiden Tonsorten in Ziegeleien hatten Veranlassung zu Beanstandungen resp. Prozessen gegeben.

und Topas; ich stellte Versuche damit an und fand beim Topas nach dem Glühen einen ganz erheblichen, durch Entweichen von Siliciumfluorid entstandenen Gewichtsverlust: 0,1861 g Topas hatten um 0,0118 g abgenommen; bei stärkerer Hitze wäre die Abnahme an Gewicht noch erheblicher gewesen. Auch Flußspat ist in der Hitze nicht beständig. 0,2943 g Flußspat nahmen bei längerem Erhitzen um 0,0036 g ab.

Fluor in Mineralphosphaten.

Um die Anwendbarkeit der Methode auf Mineralphosphate zu zeigen, möchte ich hier drei Analysen von Rohphosphaten anführen, deren Verarbeitung in einer Superphosphatfabrik schon Anlaß zu Beschwerden gegeben hatte. Es waren dies u. a. Algier-, Florida- und Arubaphosphat. Die Schmelze mit saurem Kaliumsulfat geschah hier nicht in der Platinschale (zur Schonung derselben), sondern in einem Porzellantiegel, welcher mit dem oberen Teile im Innern des Veraschungsdeckels geborgen war[1]); die Platinscheibe war vorher entfernt worden, da sie ja nur zu Veraschungszwecken nötig ist. Da man nach der Ausführung der Schmelze die Masse nicht (wie aus einer Platinschale) leicht aus dem Porzellantigel entfernen kann, um sie zu pulvern und nochmals mit saurem Kaliumsulfat zu behandeln, so muß man hier gleich von vornherein mehr Kaliumsulfat zusetzen; ich benütze zu diesen Schmelzen also die vierfache Gewichtsmenge des Kaliumsulfates.

Schon beim Schmelzen der Rohphosphate zeigte sich in der bekannten Weise Fluor.

Stickstoffhaltige Substanzen, wie sie in einzelnen Rohphosphaten vorkommen, geben bei der Schmelze mit saurem Kaliumsulfat in die Vorlagen übergehendes Ammoniumsulfat; beim Eindampfen könnte also Fluorammonium (gebildet durch Umsetzungen) entweichen; es wird dies jedoch verhindert, indem man vor dem Neutralisieren mit Salpetersäure die stark ätzalkalihaltige Flüssigkeit an der Waschflasche und den U-Röhren längere Zeit stark erwärmt, wodurch das Ammoniak ausgetrieben wird, und somit zur Bildung von Fluorammonium keine Gelegenheit gibt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. Arubaphosphat; angewendet wurden 5 g; es ergab sich ein Ätzverlust von 0,0613 g, somit Fluor 0,0805 g oder in Prozenten ausgedrückt: 1,61 Prozent.

2. Algierphosphat; angewendet wiederum 5 g; es ergab sich ein Ätzverlust von 0,0725 g, somit Fluor 0,0952 g oder 1,90 Prozent.

---

[1]) Nach meinen Beobachtungen wären Schalen aus dem neuen Dr. Buchner'schen Patentmaterial, das säurebeständig und temperaturfest ist, sehr gut für solche Aufschlußschmelzen zu gebrauchen; dieselben werden seit einiger Zeit von der Deutschen Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld in Baden in den Handel gebracht.

3. Floridaphosphat; angewendet gleichfalls 5 g; es ergab sich ein Ätzverlust von 0,0767 g, somit Fluor 0,1007 g, in Prozenten 2,01 Prozent.

Es wurde bei diesen Analysen stets feinst gepulvertes Material angewendet, gewonnen aus je einer Stichprobe; eine weitere Vorbereitung zur Analyse fand nicht statt[1]). Hier möchte ich noch ein Produkt aus Rohphosphaten erwähnen, den sogenennten Futterkalk mit 40 Prozent Phosphorsäure; dieser enthält mitunter aus dem Rohmaterial stammende, ansehnliche Mengen von Fluoriden; ich habe einen derartigen Futterkalk untersucht; 5 g wurden in einem Platintiegel mit Schwefelsäure angerührt und mit einer befeuchteten Glasplatte bedeckt. Der Tiegel wurde auf dem Sandbade gelinde erhitzt und nach kurzer Zeit war die Glasplatte stark angeätzt.

Ich extrahierte 50 g dieses Futterkalkes mit warmem Wasser um die Löslichkeit der anwesenden Fluoride festzustellen; der wässrige Auszug wurde eingedampft und der Rückstand wie oben behandelt, es ergab sich jedoch eine Anätzung der aufgelegten Platte nicht.

Es dürften Futterkalksorten, wie die vorliegende (frei von löslichen Fluoriden, und das wird wohl meist der Fall sein), in Hinsicht auf ihre Verwendung in Land- und Forstwirtschaft unbedenklich erscheinen.

Sollten jedoch lösliche Fluoride in denselben enthalten sein, so wäre immerhin Vorsicht geboten. Hierüber siehe auch: Biederm. Zentralblatt für Agrik. Chemie, Jahrgang 1903, Seite 428.

Fluor in Pflanzen.

Endlich wurden untersucht verschiedene Pflanzenaschen auf ihren Fluorgehalt; da vorauszusehen war, daß die Mengen Fluor, die sich in Pflanzenaschen finden keine großen sein könnten, so nahm ich zu den folgenden Analysen große Mengen Substanz, um auf diese Weise wahrscheinliche, von unvermeidlichen Versuchsfehlern möglichst wenig beeinträchtigte Zahlen zu erhalten.

Um den Einfluß des Fluorgehaltes im Boden auf den Gehalt an Fluor in den Pflanzen kennen zu lernen, wurden zunächst Kiefernadeln und Eichenlaub von gesunden Bäumen untersucht, welche auf ganz schwach kalkhaltigem Porphyrverwitterungsboden bei Bozen gewachsen waren. Das Material hatte ich mit Sorgfalt gesammelt, so daß eine Verunreinigung durch fluorhaltigen Boden u. s. w. ausgeschlossen ist[2]).

[1]) Es kommen Phosphorite mit noch bedeutenderen Mengen Fluor vor. Ich habe auch in einer Anzahl Phosphaten qualitativ Fluor nachweisen können. Eine starke Reaktion auf Fluor konnte ich feststellen beim Lütticher-Lahn-Malogne-Gafsa- und belgischen Kreidephosphat, außerdem bei Laysan Guano. Eine geringe, aber sichere Reaktion ergab außerdem Knochenmehl. Der Gehalt der Knochen an Fluor ist ja auch längst bekannt. Quantitativ wurde der Fluorgehalt in diesen Phosphaten nicht ermittelt.

[2]) Man könnte wohl annehmen, daß das Fluor, welches die Pflanze durch die Wurzel aufnimmt, bei Abwesenheit größerer Menge von Kalk im Boden leichter aufge-

1. Kiefernadeln; gemischte Probe von einer Anzahl Kiefern in verschiedenem Alter; angewendet wurden zur Veraschung (in Portionen von je 50 g mit 10 % wasserfreien Natriumkarbonates) 400 g; es wurde festgestellt ein Ätzverlust von 0,0526 g, somit ein Gehalt an Fluor von 0,0691 g oder 0,0173 Prozent.

2. Eichenblätter, gemischte, meist von jungen Stockausschlägen der Traubeneiche stammende Probe; angewendet 100 g ebenfalls lufttrockenen Materials mit 10 % Natriumkarbonat. Es ergab sich ein Ätzverlust von 0,0008 g, somit ein Gehalt an Fluor von 0,0011 g, welcher am Knierohre im Aspirator einige deutlich wahrnehmbare Wärzchen von zersetzenden Fluoriden auftreten ließ; die Eiche nahm also viel weniger (den zehnten Teil) Fluor auf. Eine Rauchbeschädigung war an dem Standorte der Kiefern und Eichen vollständig ausgeschlossen, die Aufnahme des Fluors konnte also nur durch die Wurzel geschehen sein.

3. Untersucht auf ihren Fluorgehalt wurden ferner Nadeln von Zirben, welche auf Gneisverwitterungsboden gewachsen waren. Der Gneis enthält hie und da Apatite, welche einen Fluorgehalt von ungefähr 3,5 Prozent aufweisen; somit war die Möglichkeit zur Aufnahme von Fluoriden gegeben. Die Nadeln stammen von älteren Bäumen aus der Nähe der Grawand (Hinterzillertal). Ein Gehalt an Fluor konnte nicht festgestellt werden. Zur Analyse waren 200 g lufttrockener Nadeln verascht mit 10 % Natriumkarbonat angewendet worden.

4. Um auch zu sehen, in welchem Grade die Aufnahme des Fluors auf stark kalkhaltigem Boden vor sich geht, wurde Mais als Versuchspflanze gewählt; in stark kalkhaltige Erde wurde fein gemahlener Flußspat eingebracht und nach vorgenommener künstlicher Düngung Mais angepflanzt. Nach der Fruchtreife wurde derselbe abgeschnitten und nur die Internodien der Stengel für die Analysen verwendet. Es wurden nur ganz reine Stücke ausgelesen, an welchen keinerlei Staub- und Erdpartikelchen anhafteten; außerdem wurden die Internodien in frischem Zustand noch gewaschen und abgetrocknet.

300 g lufttrockenes Material mit 10 % Natriumkarbonat verascht

---

nommen wird; befindet sich viel Kalk im Boden, so sind die Fluoride zweifellos schwieriger durch Verwitterung und Pflanzenwurzel in Lösung zu bringen, bezw. bildet sich sofort wieder unlösliches Calciumfluorid zurück. Auch die Kieselsäure wird, wenn sie sich in größeren Mengen im Boden befindet, wie z. B. in Porphyr- und Granitverwitterungsböden, dazu beitragen, daß Fluor durch die Wurzel aufgenommen wird, wobei allerdings ein Wahlvermögen der einzelnen Pflanzen zu berücksichtigen sein wird; als Beispiel hierfür möchte ich die von mir untersuchten Eichenblätter und Kiefernadeln von Bozen anführen, welche bezüglich der Aufnahme von Fluoriden einen starken Kontrast zeigen. Endlich hat auch vielleicht das Alter der Pflanzen einen Einfluß hierauf; insbesondere könnten Pflanzenteile verschiedenen Alters, die ein und derselben Pflanze angehören, z. B. jüngere und ältere Nadeln einen Unterschied in ihrem Gehalt an Fluor aufweisen.

ergaben einen Ätzverlust von 0,0003 g, was zwar 0,0004 g Fluor entsprechen würde, aber in Hinsicht auf die außerordentlich niedere Zahl ebenso gut durch Versuchsfehler verursacht sein konnte. Minimale Spuren von Silicium- und Borfluoridzersetzungsprodukten traten allerdings an der Einmündung in den Aspirator auf.

5. Nunmehr wurden, als letzter Abschnitt dieser Untersuchungen Analysen von Blättern und Nadeln ausgeführt, bei denen es sich um Rauchschäden handelte, von Buchen, Kiefern und Fichten[1]). Die Veraschung wurde jedesmal unter Zusatz von 10 Prozent trockenen Natriumkarbonates vorgenommen.

Untersucht wurden Buchenblätter von der Porta Westfalica. Diese waren durch Rauchgase aus einer Glasfabrik beschädigt und zeigten sich durch die schädlichen Einflüsse in höchstem Grade betroffen. Zur Fluorbestimmung wurden angewendet 100 g lufttrockenen Materials. Es ergab sich ein Ätzverlust von 0,0676 g, was 0,0888 g Fluor entspricht. Auch schon beim Übertreiben der Fluoride mit saurem Kaliumsulfat ergab sich die Anwesenheit von Fluoriden.

6. Untersuchung von Fichtennadeln; diese stammten aus einem Rauchschadensgebiet im sächsischen Erzgebirge, und wiesen schwere Beschädigungen durch die sauren Kamingase auf. 100 g dieser Nadeln ergaben einen Ätzverlust von 0,0011 g, somit einen Gehalt an Fluor von 0,0014 g; auch bei dieser geringen Menge Fluor waren im Knierohr (an der Stelle der Einmündung in den Aspirator) einige, wenn auch sehr kleine Wärzchen von Silicium- und Borfluorhydrin bemerkbar. Beim Übertreiben der Fluoride mit saurem Kaliumsulfat hingegen konnte die Anwesenheit von Fluoriden nicht wahrgenommen werden.

Es liegt begründeter Verdacht vor, daß der größte Teil der Fluoride durch Niederschläge ausgewaschen wurde, bevor die Nadeln gesammelt wurden.

7. Zum Vergleiche wurden 100 g unbeschädigter Nadeln aus dem gleichen Rauchschadensgebiet untersucht; diese entstammen (ebenso wie die beschädigten) Beständen, welche auf einem sehr kalk- und magnesiaarmen Tonboden gewachsen waren; der betr. Boden war äußerst arm an kohlensaurem Kalk; durch eine 10prozentige Chlorammoniumlösung konnten nach längerem Erwärmen aus diesem Boden nur Spuren von Kalk und Magnesia frei gemacht werden.

Die Analyse ergab keinen Gehalt an Fluor.

8. Untersuchung von Kiefernadeln, welche gleichfalls aus einer Rauchschadensgegend des sächsischen Erzgebirges entnommen sind. Sowohl bei den vorhin erwähnten Fichtenbeständen als auch hier, handelt es sich um Ziegeleien, welche keine Reinigungsvorrichtung für ihre Kamingase besaßen. Die Kiefernadeln waren aufs schwerste beschädigt, noch erheblicher als die Fichten. Zur

[1]) Eingehende Untersuchungen hierüber u. a. veröffentlichte H. Ost: Chemiker-Zeitg. 1896, Seite 166.

Analyse wurden wiederum 100 g verwendet; diese ergaben einen Ätzverlust von 0,0064 g, was 0,0084 g Fluor entspricht. Schon bei der Schmelze ergab sich die Gegenwart von Fluor durch einen erheblichen Beschlag in der Röhre.

9. Zum Vergleiche wurden 100 g gesunder Kiefernadeln untersucht; ein Fluorgehalt konnte nicht konstatiert werden.

Jedenfalls gestaltet sich der Nachweis, daß in Frage kommende Beschädigungen wirklich dem Fluor zuzuschreiben sind einfach, wenn nur in den beschädigten Pflanzen Fluor gefunden wird; schwieriger wird die analysenmäßige Verfolgung sein, wenn auch zweifellos unbeschädigte Objekte in einer Rauchschadensgegend Fluor aufweisen, und man die Beschädigung durch Fluor aus den Differenzen der Analysen von gesunden und beschädigten Pflanzen nachweisen will.

Es muß in solchen Fällen auch das von Fabriken und Ziegeleien verarbeitete Rohmaterial auf Fluor untersucht werden, um die wirkliche Schadensquelle aufzufinden.

* * *

Ich möchte diese Arbeit nicht abschließen, ohne Herrn Prof. Dr. Ramann für das Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegen brachte, und seine Unterstützung mit Rat und Tat meinen besten Dank zu sagen.

Herrn Dr. Daniel, Assistent an der kgl. Technischen Hochschule, verdanke ich zahlreiche Mitteilungen über seine Beobachtungen, die er mir im Laufe seiner gleichzeitig unternommenen Untersuchungen über Fluor (Z. f. anorg. Ch. 1904, Seite 257—306) machte.

Außerdem möchte ich hier als Ergänzung zu meiner Arbeit auf verschiedene Untersuchungen des Herrn Prof. Dr. H. Wislicenus-Tharandt hinweisen, deren Kenntnis ich gütigen privaten Mitteilungen seinerseits verdanke.

Nach diesen hat Prof. H. Wislicenus außer seinen Ätzverfahren im pilzförmigen Apparat aus Borosilikatglas auch mit einer andern Ausführungsform der Ätzanalyse gute Erfolge erzielt. Statt mit Schwefelsäure verjagt er das Fluor durch Phosphorsäure, und erhält dann auch mit gewöhnlichem Glase, welches er in einem Röhrchen an seinem Schutzdeckel für Platintiegel anbringt, zutreffende und konstante Zahlen.

Im übrigen verweise ich auf Z. f. analyt. Ch., 40 Jahrg., Heft 7, Verfahren und Apparate zur exakten Veraschung und auf Z. f. angew. Ch., Jahrg. 1901, Heft 28, und was Einzelheiten betrifft, auf die Erwähnungen im Vorhergehenden.

Was die Veröffentlichung eines Teiles meiner Arbeit, die auszugsweise in der Broschüre: „Sind Ringofengase den Pflanzen schädlich“ und in der Tonindustrie-Zeitung 1903, Nr. 70, zu finden ist, betrifft, möchte ich bemerken, daß derselbe durch vorliegende Arbeit ergänzt und teilweise modifiziert wird.